

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA



TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE NUEVOS TIPOS DE CATALIZADORES PARA LA
TRANSFORMACIÓN DEL BIOETANOL EN COMPUESTOS
QUÍMICOS DE INTERÉS APLICADO

María Almohalla Hernández

Lda. en Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

Facultad de Ciencias

Madrid, 2016

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

Facultad de Ciencias

**DESARROLLO DE NUEVOS TIPOS DE CATALIZADORES PARA LA
TRANSFORMACIÓN DEL BIOETANOL EN COMPUESTOS
QUÍMICOS DE INTERÉS APLICADO**

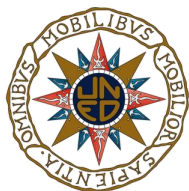
María Almohalla Hernández

Lda. en Ciencias Químicas

Memoria para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

dirigida por:

Dr. D. Antonio Guerrero Ruíz
Catedrático Dpto. De Química
Inorgánica y Técnica
Facultad de Ciencias
(UNED)



Dra. Da^a. Inmaculada Rodríguez Ramos
Profesora de Investigación del
Instituto de Catálisis y
Petroleoquímica
(CSIC)



Es difícil entender la importancia de los agradecimientos de una Tesis Doctoral hasta que no se ha terminado. En ese momento te das cuenta de cuánto tienes que agradecer a tanta gente. Intentaré resumir en unas líneas la gratitud que siento a todas las personas que han estado presentes durante esa etapa, haciendo posible que hoy deje de ser un sueño para pasar a ser una realidad.

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Antonio Guerrero Ruíz y a la Dra Inmaculada Rodríguez Ramos, por su valiosa dirección, apoyo y ayuda durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Gracias por confiar en mí y permitirme formar parte de vuestro grupo de trabajo donde he crecido científica y personalmente.

A mi amigo Esteban, él fue quien me acogió en el grupo, quien me acogió en Madrid, y quien ha estado cuando más lo he necesitado durante estos cinco años. Gracias por enseñarme tanto y por ser un gran ejemplo a seguir. Hoy ya no estás con nosotros, estás lejos, pero hay cosas que perduran en la distancia, y nuestra amistad es una de ellas.

A Mariví, a la que encontré de casualidad y en muy poco tiempo se convirtió en mi compi, confidente y en una gran amiga. Juntas hemos sufrido problemas, taponamientos y fugas... pero juntas los solucionamos. La gente de la UNED no concibe a la una sin la otra, pero es que yo tampoco... Gracias por estar a mi lado en todo momento, (incluso en las estancias), por aguantarme todos los días, por escucharme siempre, y por darme tus mejores consejos. Parte de esta Tesis es tuya, sin ti no hubiera sido lo mismo.

A mis compis de la UNED, Adrián, Esther, Eva, Angel, María, Jesús y Vicenta. Gracias a todos por ayudarme y por poner cada uno vuestro granito de arena en este proyecto. Han sido muchos los momentos compartidos y todos me habéis enseñado algo que llevaré siempre conmigo. Especialmente a Esther, por hacerme reír cuando más lo necesitaba, por sus clases de "origin", y de inglés, y por encima de todo, por su disponibilidad y paciencia. Gracias, he aprendido mucho de ti; tanto profesional como personalmente. A Ángel, un gran compañero, generoso, y dispuesto como pocos. Con él he compartido conocimientos y experiencias de tipo profesional y personal que han sido de gran valor. Me ha dado cariño, sabios consejos, y el ánimo necesario para llegar hasta aquí. Eva, no me puedo olvidar de ti, cada vez que pasas por mi mesa me

animas, me aconsejas, siempre tienes buenas palabras para mí, y siempre has estado dispuesta a ayudarme. Simplemente, ¡GRACIAS A TODOS!

También agradecer a la gente del grupo GDMCH que está en Catálisis. Especialmente a la Dra Belén Bachiller, al Dr. Adolfo Arcoya y a Jose Luis, que aunque no haya estado el día a día con ellos me han acompañado durante este tiempo. Jose, empezamos juntos este camino de la investigación y juntos lo terminamos. En este tiempo hemos compartido congresos, momentos de estrés, de risa, de sufrimiento...Pero esta etapa se nos acabó a los dos...Te deseo lo mejor, y que llegues muy lejos.

Quisiera agradecer también a las que ya no están con nosotros pero han dejado su huella en el grupo Mayka, y Alba, con las que he pasado muy buenos momentos en los congresos de "Jóvenes Investigadores".

Para aquella persona que ha estado presente en mi camino, y aunque ya no está, puso su granito de arena para que hoy sea como soy.

Finalmente doy las gracias a mi familia, especialmente a mis padres, gracias a los cuales soy lo que soy y estoy donde estoy. Ellos me han enseñado a luchar por lo que quiero y a terminar lo que empiezo. A mi hermana, que a pesar de nuestras "discusiones" es indispensable para mí. A mis abuelos, que han sabido disculpar mis ausencias, y siempre han tenido palabras bonitas para mí. Y por último, y no por ello, el menos importante, a Diego. Mi compañero de aventura en la vida. Gracias por creer en mí, quererme tal como soy, hacerme reír cada día y levantarme cuando estoy hundida. Solo tú sabes cómo sacarme una sonrisa.

No quiero finalizar este apartado sin mostrar mi agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por concederme una beca predoctoral FPI (BES-2012-056357) que me ha permitido llevar a cabo esta Tesis Doctoral, y la ayuda para realizar una estancia en el extranjero durante tres meses.

A mis padres,
a mi hermana y
a Diego

“El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable. Para los temerosos, lo desconocido. Para los valientes la oportunidad”

Víctor Hugo

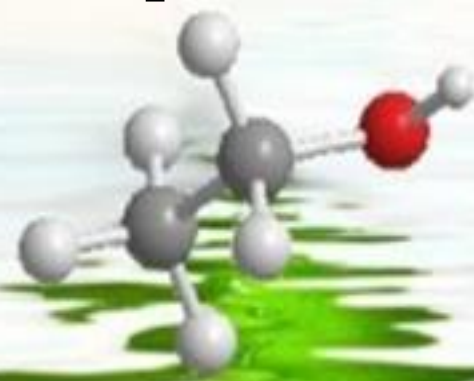
Tabla de contenidos

Tabla de contenidos


0. Resúmenes/Abstract	v
1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	45
3. Materiales y Métodos de caracterización	51
4. Deshidratación del bioetanol	87
5. Deshidrogenación del bioetanol.....	143
6. Conclusiones	201
Anexos.....	213



Capítulo 0



Resumen/Abstract



Contenido del capítulo

0.1. Resumen.....V

0.2. AbstractIX

0.1. Resumen

La transición hacia tecnologías y métodos de producción más limpios es actualmente un reto científico y tecnológico fundamental. Así, el desarrollo de nuevos procesos que supongan la operación bajo condiciones más moderadas y respetuosas con el medio ambiente, la prevención de la contaminación y el uso de materias primas sostenibles, son aspectos clave para lograr este objetivo. A este respecto, desde las últimas décadas del siglo XX, existe un importante esfuerzo por impulsar el uso de nuevas materias primas renovables y sostenibles como alternativa al petróleo y a sus derivados. En este cambio de materias primas, desde las fósiles hacia las renovables, los materiales derivados de la biomasa emergen como una alternativa relevante, en lo que se viene denominando como procesos en biorefinerías. Entre los compuestos obtenidos de la biomasa destaca el bioetanol. Este puede ser obtenido de maíz, de caña de azúcar, remolacha...etc, por medio de procesos de fermentación enzimáticos de sus azúcares. A su vez puede ser transformado mediante diferentes reacciones catalíticas en numerosos productos de elevado valor, sustitutivos de los procedentes del petróleo, tal como el etileno, acetaldehído o diétil éter entre otros.

Así, en el presente trabajo se han sintetizado nuevos catalizadores heterogéneos, que se han estudiado en diferentes condiciones de reacción para transformar el bioetanol en productos químicos de interés. Dentro de los posibles procesos de transformación del bioetanol, en esta Tesis nos hemos centrado en dos reacciones en concreto. La deshidratación del bioetanol desarrollada en el capítulo 4 y la deshidrogenación del mismo presentada en el capítulo 5.

La elección de la reacción de deshidratación del bioetanol es consecuencia de la importancia de los productos que se obtienen. El producto mayoritario de esta reacción es el etileno, cuya producción mundial es de aproximadamente $100 \cdot 10^6$ toneladas anuales, ya que más del 30% de la industria petroquímica deriva de este producto primario. Su mayor consumo es para la fabricación de plásticos y polímeros. Como subproducto en la reacción de deshidratación del bioetanol se obtiene también el diétil éter, el cual tiene un extendido uso industrial como disolvente de grasas, aceites, ceras,

resinas, gomas, perfumes, alcaloides, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, hidrocarburos y colorantes, principalmente.

Para llevar a cabo esta reacción de deshidratación se requieren catalizadores con centros activos superficiales de naturaleza ácida. Estudios previos indican que la zeolita HZSM-5 presenta sitios ácidos fuertes tipo Brønsted, y es por tanto un catalizador eficaz para esta transformación. Sin embargo, la desactivación debida a la formación de coque conlleva a una disminución de la actividad y la selectividad hacia etileno y por lo tanto hace el proceso inadecuado para aplicaciones industriales a gran escala. En el capítulo 4 de esta Tesis Doctoral se han propuesto dos nuevos diseños de catalizadores con propiedades ácidas, que pretenden mejorar a los ya existentes. Para ello, en primer lugar, cuatro tipos de nanomateriales de carbono se han modificado con ácido sulfúrico fumante, con el fin de incorporar grupos sulfónicos que aporten acidez al sistema para favorecer la reacción de deshidratación del bioetanol. Por otro lado, se han sintetizado catalizadores, basados en heteropoliácidos con estructura tipo Keggin (ácido tungstenofosfórico [TPA], ácido silicotúngstico [STA] y ácido fosfomolibdico [PMA]) soportados sobre dos materiales de carbón (carbón activado y grafito de alta superficie). Estos últimos catalizadores, excepto el compuesto por el heteropoliácido PMA, demostraron ser más activos, más selectivos hacia etileno y más estables que los nanocarbones modificados con grupos sulfónicos.

Por otra parte, se ha estudiado la reacción de deshidrogenación del etanol. Como producto de esta reacción se obtiene principalmente acetaldehído, el cual, puede ser un intermedio para subsiguientes reacciones de condensación que producen moléculas más grandes tales como 1-butanol (relevante aditivo de gasolinas y disolvente de acrílicos) o 1,3-butadieno (utilizado como monómero para la síntesis de gomas sintéticas). También puede ser usado como producto intermedio en la obtención de otros productos químicos orgánicos, medicamentos y plásticos; o directamente como conservante en la fruta y del pescado, agente aromatizante, o desnaturizante para el alcohol.

En los últimos años, el acetaldehído ha visto reducida su demanda mundial como consecuencia del origen petroquímico de su método de obtención. Por lo tanto, hay una necesidad de desarrollar nuevas rutas de síntesis para la obtención de este compuesto.

La transformación de bioetanol en acetaldehído usando catalizadores heterogéneos es un bioproceso alternativo, disminuyendo así la dependencia del petróleo. Los catalizadores necesarios para llevar a cabo la transformación del bioetanol en acetaldehído requieren además de sitios ácidos débiles, la presencia de centros básicos fuertes, o de sitios superficiales metálicos. En este sentido los catalizadores de cobre han sido ampliamente estudiados para esta reacción de deshidrogenación. Sin embargo, la aplicación de estos catalizadores está limitada por su rápida desactivación causada por la sinterización del metal. En esta Tesis Doctoral, se han estudiado las propiedades catalíticas en la transformación del bioetanol en acetaldehído de dos metales nobles, platino y rutenio, soportados sobre una zeolita comercial KL, sobre una zeolita KL dopada con bario (BaKL), y sobre un grafito de alta superficie (HSAG). Mediante experimentos de espectroscopia infrarroja in situ en modo de refractancia difusa (DRIFT), se han podido estudiar los intermedios superficiales que participan en los mecanismos de reacción de algunos de los catalizadores. El acetaldehído es el principal producto en todos los casos, pero las selectividades hacia ciertos productos minoritarios varían según el material catalítico estudiado. Por tanto, ha podido demostrarse que tanto la naturaleza del metal como del soporte seleccionado influyen en las diferentes vías de reacción que se pueden dar.

Por último, con el fin de evaluar la influencia del compuesto utilizado en la preparación de los catalizadores Ru/KL, se han estudiado comparativamente cuatro precursores diferentes: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. Estos catalizadores se han testado en la reacción de deshidrogenación del bioetanol, encontrándose que existen diferencias en su actividad y selectividad en función del precursor de rutenio. Para explicar estas diferencias se han llevado a cabo diversos estudios de caracterización de los materiales. En particular, los experimentos de reducción a temperatura programada siguiendo la evolución de las especies de Ru por XANES, nos han permitido diferenciar la evolución del estado químico del rutenio durante la génesis de las nanopartículas metálicas en cada caso.

0.2. Abstract

The transition to cleaner technologies is currently a major scientific and technological challenge. Thus, the development of new processes involving processes under more moderate and environmentally friendly conditions, aimed at the prevention of pollution and the use of sustainable raw materials, is the key to achieving this goal. In this regard, since the last decades of the twentieth century there is a major effort to promote the use of new renewable and sustainable raw materials as an alternative to fuel and its derivatives, due to shortages of reserves and the many environmental disadvantages generated. A good candidate is bioethanol, which can be obtained from corn, sugarcane, beet, etc... by enzymatic fermentation processes of its sugars; and it is transformed by different catalytic reactions in many high-value products, at present derived from petroleum, such as ethylene, acetaldehyde, diethyl ether or others.

Thus, in this work we have synthesized new catalysts, and we have studied different reaction conditions to transform bioethanol into high value products. Among the possible transformations of bioethanol, in this thesis we have focused on two particular reactions. Dehydration of bioethanol described in Chapter 4 and the dehydrogenation of bioethanol in Chapter 5.

The choice of bioethanol dehydration reaction is a consequence of the importance of the products obtained. The primary product of this reaction is ethylene, whose global production is about 100×10^6 tons per year, over 30% of the petrochemical industry derives from this product. Whose greatest consumption is for the production of plastics and polymers. One of the by-product in the dehydration reaction of ethanol is the diethyl ether, which has an extended industrial use as solvent of fats, oils, waxes, resins, gums, perfumes, alkaloids, cellulose acetate, cellulose nitrate, hydrocarbons and coloring.

To carry out the dehydration reaction, acidic catalysts are required. Previous studies reported that HZSM-5 zeolite with strong Brönsted acid sites was an effective catalyst for this transformation. However, deactivation due to coke formation on its surface led to decreasing activity and selectivity towards ethylene and therefore, made

the process unsuitable for industrial applications. In chapter 4 of this thesis we have proposed two different approaches of design of acidic catalysts in order to improve the existing catalysts.

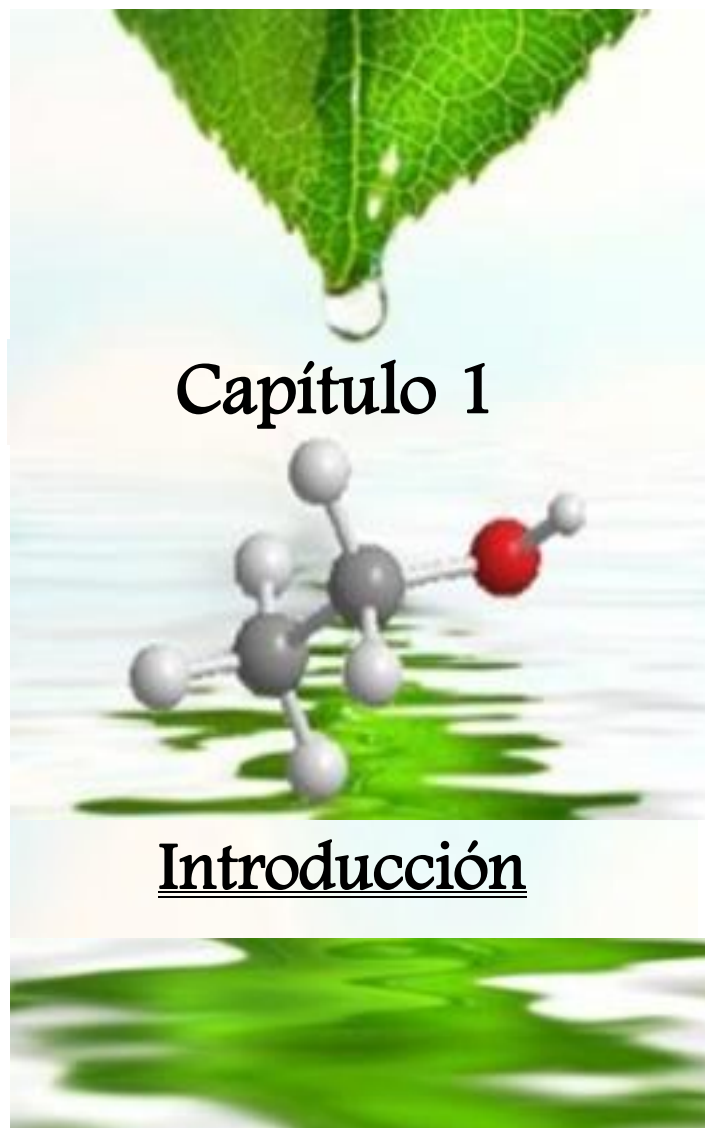
In the first place, four types of carbon nanomaterials were modified with fuming sulfuric acid in order to incorporate sulfonic acid groups which can exhibit acidic character and promote the dehydration reaction of ethanol. On the other hand, catalysts based on heteropolyacids with Keggin (tungstophosphoric acid [TPA], silicotungstic acid [STA] and phosphomolybdic acid [PMA]) supported on carbon materials were synthesized. These latter catalysts, except heteropolyacid compound by PMA, were more active, more selective towards ethylene and more stable than nanocarbons modified with sulphonic groups.

In addition, we have studied the ethanol dehydrogenation reaction. Acetaldehyde is obtained as the main reaction product, which can be an intermediate for subsequent condensation reactions that produce larger molecules such as 1-butanol (relevant gasoline additive and solvent acrylic) or 1,3-butadiene (used as monomer for the synthesis of synthetic rubbers). Also it is used as an intermediate in the production of other organic chemicals, plastics and drugs; or as a preservative in fruit and fish, flavoring agent, or denaturant for alcohol.

In recent years, acetaldehyde has seen reduced its world demand as a result of petrochemical origin of its production method. Therefore, there is a need to develop new synthetic routes for the preparation of this compound. The transformation of ethanol to acetaldehyde employing heterogeneous catalytic bioprocesses is an alternative which does not require the use of acetic acid, reducing the dependence on petroleum. The catalysts used in the transformation of ethanol to acetaldehyde, besides requiring weak acid sites, need the presence of strong basic or metallic centers. Ethanol dehydrogenation has been widely studied over copper catalysts. However, the application of copper catalysts is usually limited by their rapid deactivation caused mainly from sintering due to the relatively low melting point of metal copper. In this work we carry out the comparative study of the catalytic properties of two noble metals, Pt and Ru, supported over one commercial KL zeolite, over KL zeolite doped with barium (BaKL) and over high surface area graphite (HSAG) in the selective

transformation of bioethanol to acetaldehyde. Through in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy, intermediates involved in the reaction mechanisms over the different catalysts were observed. Hence, acetaldehyde formation is the main product in all cases, although the selectivities to certain products vary, depending on the catalytic material studied. The results showed that the nature of the metal as well as the selected support influence on different reaction pathways that may occur.

Finally, in order to evaluate the influence of different metal precursors in the catalytic activity, four Ru/KL-zeolite catalysts were prepared from $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ and RuCl_3 . The results demonstrate differences in activity and selectivity of the catalysts according to the ruthenium precursor used. To explain these differences the samples were studied by temperature-programmed reduction (TPR) observing the evolution of the Ru species by XANES, allowing differentiate the chemical status of ruthenium in the genesis of metal nanoparticles.



En este capítulo se proporciona información sobre la situación medioambiental actual, y la importancia de impulsar el uso de nuevas materias primas como alternativa al petróleo y sus derivados. Se profundiza en el bioetanol, producto que puede obtenerse de la biomasa, y en sus diferentes alternativas de valorización en función del tipo de catálisis aplicada. Así mismo se aborda una descripción de catalizadores heterogéneos que abrirán nuevas vías hacia procesos más económicos, con un bajo impacto ambiental y con una producción de compuestos químicos de alto valor añadido verdaderamente sostenible.

Contenido del capítulo

1.1.	Situación actual	5
1.2.	Biocombustibles: Bioetanol y biodiesel	8
1.3.	Bioproductos: Bioetanol	11
1.3.1.	<i>Deshidratación catalítica del bioetanol</i>	14
1.3.1.1.	<i>Etileno</i>	19
1.3.1.2.	<i>Dietil- Eter</i>	20
1.3.2.	<i>Deshidrogenación catalítica del bioetanol a acetaldehido</i>	20
1.4.	Catálisis heterogénea ácida.....	22
1.4.1.	<i>Heteropoliácidos</i>	24
1.5.	Catálisis heterogénea básica.....	27
1.6.	Materiales Carbonosos.....	29
1.6.1.	<i>Estructura de los materiales de carbono</i>	29
1.6.2.	<i>Propiedades de los materiales carbonosos</i>	31
1.6.3.	<i>Nanofibras de Carbono</i>	32
1.6.4.	<i>Nanotubos de Carbono</i>	34
1.6.5.	<i>Carbón activado</i>	34
1.6.6.	<i>Grafito de alta superficie</i>	35
1.7.	Zeolita KL.....	36
1.8.	Bibliografía	37

1.1. Situación actual

Hoy en día el petróleo, el carbón y el gas natural ostentan indudablemente un papel muy importante en muchos aspectos de las sociedades industriales y en la producción de muy diversos bienes. Muchas veces no se llega a tener idea de la amplia gama de productos que se derivan de estos recursos, especialmente del petróleo, pero se puede afirmar que la industria química depende de ellos para la producción de materiales y compuestos químicos muy diversos. Desde las últimas décadas del siglo XX existe un importante esfuerzo por impulsar el uso de nuevas materias primas como alternativa al petróleo y sus derivados, debido a los problemas de escasez de reservas y las numerosas desventajas medioambientales que genera el uso de estos recursos fósiles a los niveles actuales. La demanda de energía mundial está alcanzando máximos históricos en los últimos años y se prevé que continúe aumentando hasta superar los 16000 millones de toneladas equivalentes de petróleo anuales en 2030 [1,2] (*Figura 1*).

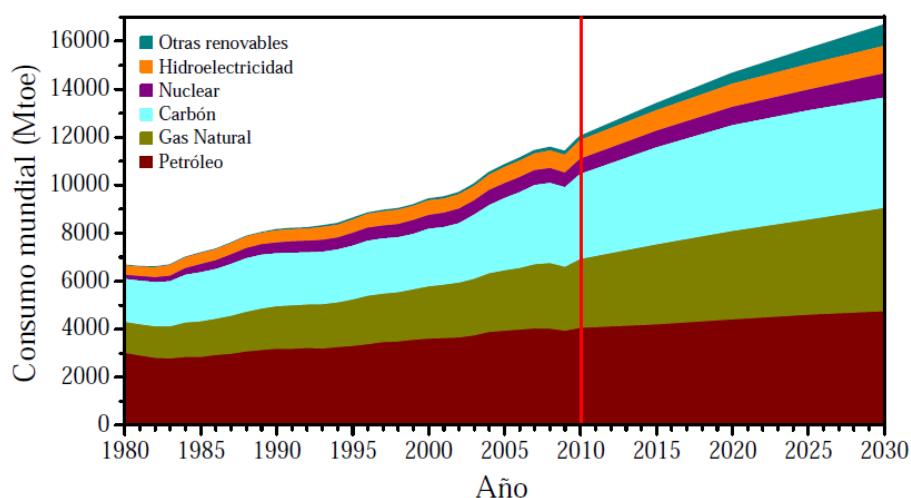


Fig. 1. Evolución del consumo mundial de energía primaria en millones de Toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe, million tonnes oil equivalent) en los últimos años y perspectivas de consumo hasta el año 2030.

Este aumento en la demanda se debe al aumento de la población mundial y al desarrollo de países emergentes como China, India y Brasil. Los combustibles fósiles representaron casi el 90% del suministro total de energía en 2015, y aunque se vaticina una caída en su porcentaje (al 82%), continuarán dominando el escenario energético en

2030. Entre los años 2010-2015, la contribución a la demanda mundial de energía de las fuentes de origen no fósil fue muy pequeña (5.2% energía nuclear, 6.5% hidroeléctrica y 1.3% otras energías renovables). Para el año 2030 se espera un aumento moderado en la producción de energía nuclear e hidroeléctrica, mientras que otras energías renovables experimentarán un crecimiento más rápido que cualquier otra fuente de energía, pero aun así, seguirán suponiendo una pequeña parte (5.2%) de la demanda mundial de energía en dicho 2030.

Una de las consecuencias del continuo crecimiento del consumo energético mundial es el aumento de las emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero causantes del calentamiento global del planeta. La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) ha estimado la emisión de gases de efecto invernadero hasta el año 2050 (*Figura 2*).

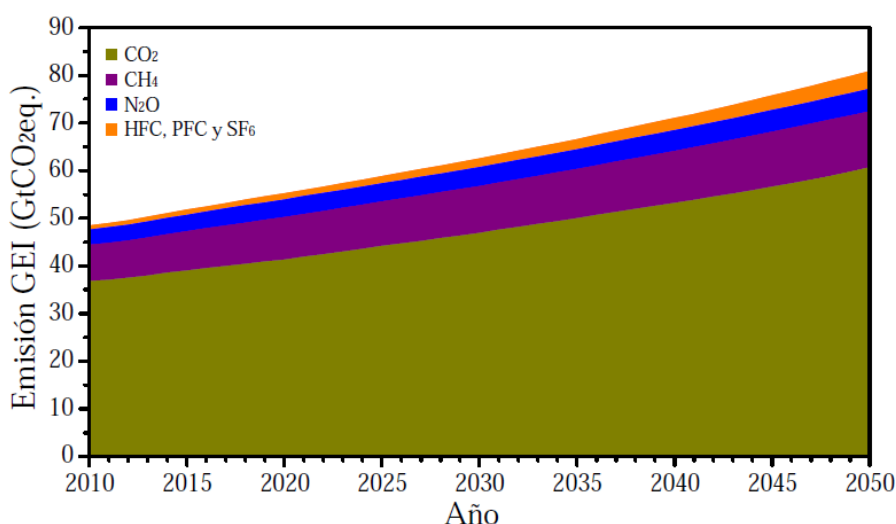


Fig. 2. Estimación de la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) entre 2010-2050 medida en giga toneladas de CO₂ equivalente. HFC: hidrofluorocarbono; PFC: perfluorocarbono; SF₆: Hexafluoruro de azufre.

El transporte es responsable de una parte importante de las emisiones de gases efecto invernadero, debido principalmente al marcado y sostenido aumento de la industria automotriz. Este sector genera mundialmente el 20% de las emisiones de CO₂, el 80% de CO, el 50% de NO_x y el 5% de SO_x [3].

El calentamiento global del sistema climático es inequívoco, lo que se ha hecho evidente en las observaciones del incremento de las temperaturas del aire y los océanos, el derretimiento extendido de hielos y nieves, y el alza en el nivel promedio del mar. Una manera de combatir el problema en el origen es el consumo más eficiente del petróleo y del carbón, encontrando un modelo energético más seguro y menos contaminante, sin debilitar el desarrollo económico y social a nivel mundial. Para alcanzar estos objetivos energéticos será necesaria la diversificación de las fuentes de energía mediante la implantación progresiva de energías sostenibles e inagotables como son las energías renovables. Las energías renovables se definen como recursos limpios e inagotables proporcionados por la naturaleza, con un impacto nulo y reversible (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, IDAE). Consecuentemente, el empleo de fuentes de energías renovables presenta numerosas ventajas medioambientales, a las que hay que sumar las ventajas geopolíticas.

La Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea, del 23 de Abril del 2009, relativa al fomento del uso de fuentes renovables, establece como objetivos generales para el año 2020, un 20% de mejora de la eficiencia energética, una contribución de las energías renovables del 20% en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea, y una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero del 20%. Establece también una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada estado miembro.

Entre las energías renovables susceptibles de ser usadas como fuente de energía destaca la biomasa, que es definida en la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 como “*todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización*”. Por tanto, dentro del término biomasa se incluyen una amplia variedad de materias primas de diferentes orígenes, como son residuos agrícolas, ganaderos y forestales, lodos de depuradora, residuos sólidos urbanos, cultivos energéticos, excedentes agrícolas, etc... Teniendo en cuenta que es la única fuente de energía renovable basada en carbono, su demanda potencial se ve incrementada considerablemente, como única fuente renovable de combustibles líquidos (sustitutos de las gasolinas y gasóleos minerales) [4]. Se estima que, a nivel mundial, se producen entre 170 y 200 mil millones de toneladas de

biomasa al año, por lo que la capacidad productiva estaría garantizada [5]. La viabilidad económica del aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía está ligada a su integración en procesos productivos, en los que la obtención de energía y productos químicos de valor añadido es simultánea, tal y como se hace actualmente en las refinerías de la industria petroquímica [6].

En lo referente a la producción de productos químicos, la biomasa representa un sustituto renovable muy importante ya que está basada principalmente en carbono. A su vez, un factor relevante es que se pueden conseguir mezclas no-racémicas, mejorando así la producción. Sin embargo, menos del 10% de la biomasa [7] se utiliza para productos químicos, en comparación con el 36% del petróleo que se destina para ese mismo fin. En la actualidad el sector se encuentra concentrado en alimentación y la industria papelera y maderera. Esto evidencia el progreso que debe seguir realizándose en la ingeniería química y en la implantación de las biorrefinerías, integrando en ellas la producción de energía, combustibles y productos químicos variados a partir de varias materias primas.

1.2. Biocombustibles: Bioetanol y biodiesel

El biocombustible es el término con el cual se denomina a cualquier tipo de combustible que derive de la biomasa. Es una fuente renovable de energía, a diferencia de otros recursos naturales como el petróleo, carbón y los combustibles nucleares. Aunque se puede hablar de muchos tipos de biocombustible, por su importancia, aplicación y volumen de producción, básicamente hay dos: el bioetanol y el biodiésel. En virtud de su bajo o nulo deterioro ambiental y sus características de renovación, se cree que pueden sustituir a los combustibles fósiles más tradicionales.

El bioetanol es el producto de fermentación alcohólica de diversos materiales orgánicos a través de la acción de microorganismos. La producción de bioetanol perdió importancia a finales de la primera mitad del siglo XX, al ser sustituida por la producción de etanol por vía sintética, a partir de derivados del petróleo, que resulta más barata, pero no puede ser utilizado en la preparación de alimentos, bebidas alcohólicas, ni medicamentos. La elevación de los precios del petróleo hicieron volver los ojos hacia

la vía fermentativa de producción de etanol, y hoy se trabaja fundamentalmente en la búsqueda de materias primas baratas, como el maíz, la caña de azúcar, la remolacha..., para su producción (*Figura 3*).

Dado que la composición de la celulosa es muy rica en azúcar, resultaría muy útil producir alcoholes a partir de la fermentación de celulosa, principal componente estructural de los materiales vegetales. Según el Consejo Nacional de Defensa de los Recursos Renovables de Estados Unidos, más de mil millones de toneladas de materiales con celulosa (aserrín, césped, hojas de árboles, viruta de madera, etc.) se generan anualmente y de su destilación fermentativa podrían ser obtenidos cerca del 30% de los combustibles necesarios para los automóviles en el 2050. El problema radica en los elevados costos que representa romper la rígida celulosa para posteriormente fermentarla y destilarla. Se espera que en un futuro muy cercano, microorganismos genéticamente diseñados para degradar y producir el etanol, a partir de celulosa, permitan bajar los costos de producción del etanol desde esta fuente natural.

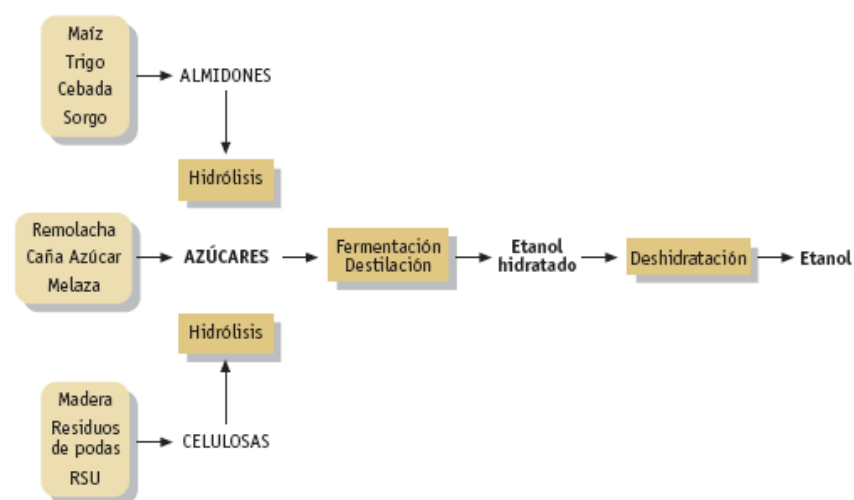


Fig. 3. Proceso de obtención de bioetanol

El biodiesel se fabrica a partir de aceites vegetales, ya sean usados o sin usar. El sistema más habitual es la transformación de estos aceites vegetales a través de un proceso de combinación con alcohol metílico e hidróxido sódico, produciéndose un compuesto que se puede utilizar directamente en un motor diésel sin modificar, obteniéndose glicerina como subproducto. La glicerina puede utilizarse en otras

industrias como la farmacéutica, de detergentes, etc. Esta transformación de los aceites vegetales, si bien nació de forma muy casera y rudimentaria empleando aceites de fritura de restaurantes de comidas rápidas, ha dado origen a una variedad de empresas que se encargan de reciclar los aceites usados para su transformación en biodiesel. Luego lo venden como aditivo a las empresas petroleras que lo mezclan con los combustibles tradicionales y obtienen una variedad de diésel adecuado para el uso en los automóviles. La utilización directa de un aceite vegetal en un motor diésel es posible, aunque hay que introducir modificaciones en el motor. Uno de los inconvenientes es que estos aceites se congelan a temperaturas moderadamente bajas. Aun así hay algunas personas que los utilizan de este modo.

Ventajas de los biocombustibles

- a) No incrementan los niveles de CO₂ en la atmósfera, con lo que se reduce el peligro del efecto invernadero.
- b) Proporcionan una fuente de energía reciclable y, por lo tanto, inagotable.
- c) Revitalizan las economías rurales, y generan empleo al favorecer la puesta en marcha de un nuevo sector en el ámbito agrícola.
- d) Se podrían reducir los excedentes agrícolas que se han registrado en las últimas décadas.
- e) Se mejora el aprovechamiento de tierras con poco valor agrícola y que, en ocasiones, se abandonan por la escasa rentabilidad de los cultivos tradicionales.
- f) Se mejora la competitividad al no tener que importar fuentes de energía tradicionales.

Desventajas del uso de los biocombustibles

- a) El costo de producción de los biocombustibles casi dobla al de la gasolina o gasóleo (sin aplicar impuestos). Por ello, no son competitivos sin ayudas públicas.
- b) Se necesitan grandes espacios de cultivo, dado que del total de la plantación sólo se consigue un 7% de combustible. En España, por ejemplo, habría que cultivar un tercio de todo el territorio para abastecer sólo la demanda interna de combustible.

- c) La potenciación de monocultivos intensivos, conlleva el consiguiente uso de pesticidas y herbicidas.
- d) El combustible precisa de una transformación previa compleja. Además, en los bioalcoholes, la destilación provoca, respecto a la gasolina o al gasóleo, una mayor emisión en dióxido de carbono.
- e) Su uso se limita a un tipo de motor de bajo rendimiento y poca potencia.

En resumen, no se encuentra un biocombustible líquido (bioetanol y biodiesel) que sea claramente más ventajoso que otro (la elección dependerá del fin al que se destine), ni siquiera por su costo, que varía en función de diversos factores: materias primas utilizadas, precio en el mercado de los subproductos y derivados producidos con el biocombustible, costo de la energía y tecnología utilizada en el proceso de transformación, así como el propio tamaño del vegetal. Actualmente, los biocombustibles se encuentran en un estado de desarrollo tecnológico aún muy joven. Al igual que ocurre con toda tecnología emergente, esto hace esperable, a corto y medio plazo, una reducción significativa de los costes de producción debido a la optimización de los cultivos energéticos y de los procesos de transformación, o del desarrollo de nuevas aplicaciones para la valorización de los subproductos generados y para la mejora del balance económico global.

1.3. Bioproductos: Bioetanol

En la Unión Europea la obtención de bioproductos, a diferencia de la producción de biocombustibles (Directiva 2009/28/CE, 2009 y sus múltiples directivas derivadas), carece de una base legislativa que establezca objetivos a cumplir a corto o medio plazo. La necesidad de desarrollar estos productos sólo queda sugerida en algunos de sus últimos documentos referentes al uso de recursos renovables. En este contexto destaca el Plan de Acción de la Biomasa, publicado por la Comisión Europea en diciembre de 2005, en la que se cita expresamente que la Comisión Europea concede una “alta importancia al concepto de biorefinería para maximizar el valor derivado de las materias primas procedentes de la biomasa para hacer un completo uso de sus componentes y obtener una amplia gama de productos tales como alimentos, piensos, polímeros, productos químicos, combustibles, calor y energía eléctrica” (Plan de Acción de la

Biomasa, 2005). El etanol o alcohol etílico es uno de los pocos compuestos cuya obtención industrial a partir de biomasa está perfectamente implantada. Como compuesto químico, el etanol tiene interés en el mercado de los perfumes, cosméticos, bebidas alcohólicas y como excipiente en productos farmacéuticos. Todas estas alternativas suponen, sin embargo, un porcentaje menor del 15% del etanol potencialmente producido mundialmente. Por otro lado, el etanol puede ser transformado mediante diferentes reacciones catalíticas en numerosos productos de elevado valor, tal y como se muestra en la *Figura 4*. El etanol es un producto mucho menos tóxico que otros posibles reactivos (metanol, etc.), su transporte y almacenamiento es seguro y la emisión de CO₂ por los usos de dicho etanol no produce contaminación neta [8]. Sin embargo, aún no se han obtenido catalizadores que aúnen bajo coste, gran selectividad y estabilidad suficiente [9].

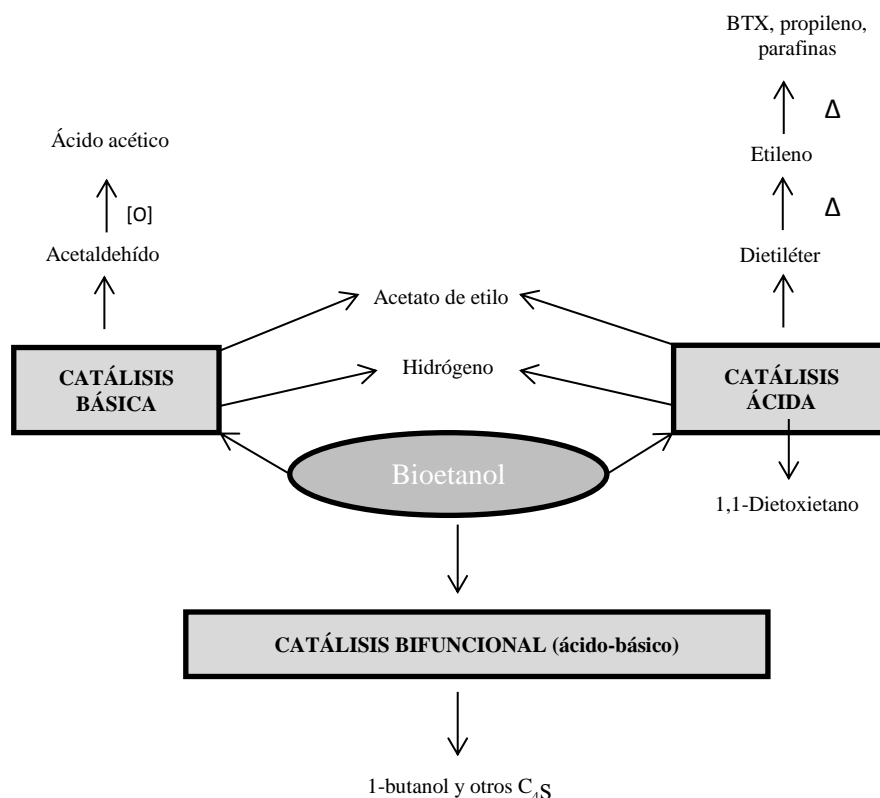


Fig. 4. Esquema de las diferentes alternativas de valorización del bioetanol en función del tipo de catalisis aplicada.

Diferentes factores influyen en la conversión del etanol y en la distribución de productos obtenidos mediante sus transformaciones catalíticas. Se acepta que los

catalizadores de naturaleza ácida son selectivos hacia los productos de deshidratación, es decir, etileno y dietil-éter (DEE); mientras que los de naturaleza básica tienden a ser selectivos hacia la deshidrogenación formando acetaldehído [10].

Algunos de estos productos, como el acetaldehído, han visto reducida su demanda mundial en los últimos años como consecuencia del origen petroquímico de su método de obtención. Un uso fundamental del acetaldehído es para producir ácido acético, y para disminuir la dependencia del petróleo se han desarrollado procesos alternativos que no requieran dicho ácido [11]. Por otra parte, el desarrollo de bioprocesos para su obtención es un gran incentivo para estas industrias. En la Tabla 1 se resumen los principales procesos para obtener diversos productos a partir del bioetanol. De todas estas reacciones, el reformado del etanol y las reacciones de condensación tienen mayor interés ya que suponen obtener un combustible limpio (el hidrógeno) y son un primer paso hacia compuestos químicos de mayor valor.

Las reacciones de condensación del etanol dan lugar a moléculas de cuatro átomos de carbono, las cuales pueden ser consideradas compuestos químicos finales, dadas sus buenas propiedades como disolventes, o bien productos intermedios para la fabricación de fibras sintéticas o de combustibles alternativos. Además están siendo estudiados como alternativas o aditivos a las gasolinas convencionales. Considerando como condensación toda reacción que dé lugar al aumento del número de carbonos, existen dos tipos fundamentales aplicables para el etanol: las que dan lugar a olefinas lineales o aromáticas y las que dan lugar a alcoholes superiores. La condensación de etanol para obtener olefinas (propeno, buteno y butadieno, principalmente) se ha visto impulsada por la creciente demanda de productos derivados de estos hidrocarburos, como el ácido acrílico o el polipropileno, cuya demanda supera actualmente los 50 mil millones de toneladas [12]. La ruta clásica de obtención de estos monómeros es la purificación de las corrientes del craqueo de las naftas del petróleo. Los procesos a partir del etanol se desarrollaron a finales de los años 40, pero su optimización para la implantación industrial ha cobrado gran relevancia en los últimos años, siendo numerosos los estudios publicados al respecto. La obtención de propeno y buteno ocurre conjuntamente mediante condensaciones consecutivas del etileno. Uno de los principales problemas aún no solventados en este proceso es la heterogeneidad de los

productos obtenidos, siendo necesario elevadas temperaturas y largos tiempos para conseguir selectividades aceptables hacia los hidrocarburos de mayor peso molecular.

Tabla 1. Principales reacciones de valorización del etanol

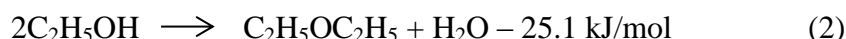
Compuesto	Reacción (Nombre del proceso)	Industria	Referencia
Acetaldehído	Deshidrogenación	Química	[11]
Ácido acético	Oxidación completa (Proceso de Cativa)	Química	[13]
1-butanol	Condensación (Reacción de Guerbet)	Combustibles	[14]
1,3-butadieno	(Reacción de Levedev)	Plásticos	[15]
Dietiléter	Deshidratación	Combustibles	[16]
Dietoxietano	Acetilación de etanol y ácido acético	Farmacéutica, cosmética	[17]
Acetato de etilo	Esterificación de Fisher	Química	[18]
Etileno	Deshidratación	Síntesis de polímeros	[19]
Hidrógeno	Reformado	Combustibles	[20]

Por otro lado, la condensación orientada hacia alcoholes superiores permite obtener productos que, además de tener mercado propio, mantienen grupos funcionales con capacidad de reaccionar para dar lugar a compuestos más complejos. El esquema general de este tipo de condensaciones se recoge en la *Figura 4*. Tal y como se muestra, el proceso implica diferentes reacciones en serie y paralelo que dan lugar a una considerable variedad de productos. Por tanto, la distribución de selectividades está supeditada a la elección de las condiciones de reacción y del catalizador.

El interés por estos procesos ha resurgido en los últimos años, ya que el bioetanol es uno de los biocombustibles de mayor desarrollo y presenta un gran potencial en las biorefinerías. Asimismo, a partir de esta molécula se puede obtener importantes compuestos. La mayor parte de los estudios actuales están centrados en la optimización de catalizadores heterogéneos, más seguros medioambientalmente, para maximizar la selectividad hacia los productos deseados.

1.3.1. Deshidratación catalítica del bioetanol

La deshidratación de bioetanol requiere catalizadores de naturaleza ácida, siendo el producto principal etileno, y el producto secundario DEE.



La primera reacción (deshidratación intra-molecular de etanol a etileno) es endotérmica, mientras que la segunda (deshidratación inter-molecular de etanol a DEE) es exotérmica. El DEE se produce en cantidades significativas a bajas temperaturas, sin embargo a altas temperaturas, se ve favorecida la deshidratación intramolecular. Por lo tanto, es una cuestión crítica encontrar un catalizador con alta actividad catalítica hacia etileno a relativamente baja temperatura. El mantenimiento de la temperatura de reacción constituye la mayor parte del coste en energía durante la aplicación industrial de la reacción. Además se pueden producir reacciones no deseadas fuera del rango de temperaturas óptimo y disminuir con ello el rendimiento en etileno. Por lo tanto, aparte de estos dos productos (etileno y DEE), en esta reacción se pueden generar pequeñas cantidades de subproductos, como acetaldehído [21] e hidrocarburos (metano, etano, propileno, butileno) [22]. Como la cantidad de estos subproductos es pequeña, en el mecanismo de reacción se considera principalmente la generación de etileno y DEE. La principal controversia radica en si el etileno se genera directamente a partir de etanol o se genera indirectamente a partir del éter por deshidratación de éste, o ambas rutas coexisten.

Hay principalmente tres tipos de mecanismos de reacción para la deshidratación catalítica de alcoholes a olefinas, bajo diferentes condiciones de reacción [23], llamados E1, E2, y E1cB. En la *Figura 5* se muestran estos mecanismos, donde A y B son los centros ácidos y básicos del catalizador, respectivamente.

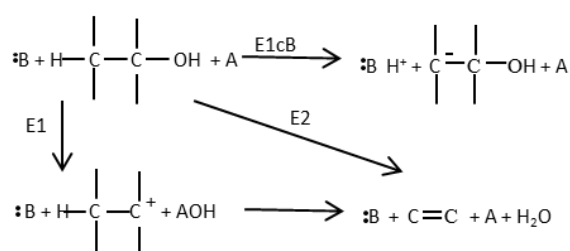


Fig. 5. Diferentes tipos de mecanismo para reacciones de deshidratación de alcoholes.

rotura C-H, para generar el carboanión. Seguidamente tiene lugar la eliminación del grupo hidroxilo sobre el ácido para producir el alqueno.

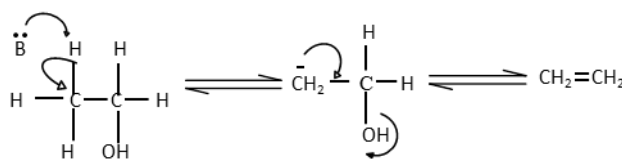


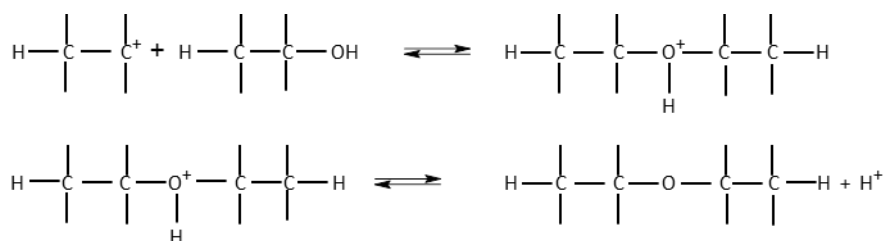
Fig. 8. Mecanismo E1cB en la deshidratación de etanol a etileno

Por lo tanto, en sólidos con centros ácidos fuertes, el etanol tiende a sufrir deshidratación a través de un mecanismo E1, en el que solo intervienen centros ácidos relativamente fuertes. Sin embargo, en catalizadores con pares ácido base de fuerza similar, la reacción ocurre a través de un mecanismo concertado E2. Por último, la deshidratación intramolecular puede transcurrir también en catalizadores con pares ácido débil-base fuerte mediante un mecanismo E1cB.

Por otra parte, los sitios activos para la deshidratación intramolecular de etanol a etileno pueden ser los centros ácidos débiles o los centros ácidos relativamente fuertes expuestos por los catalizadores. Sin embargo, los centros ácidos muy fuertes pueden dar lugar fácilmente a la polimerización del producto, etileno, lo cual perjudica fuertemente la selectividad de la reacción, y especialmente la estabilidad del catalizador.

La deshidratación intermolecular del etanol catalizada por ácidos, que da lugar al DEE, ha sido estudiada por muchos investigadores, pero no se ha llegado a un consenso en cuanto a su mecanismo [24-28]. Lo que se puede asegurar es que esta reacción ocurre a bajas temperaturas y que se genera un alcóxido como producto intermedio. La generación del éter sigue esencialmente una reacción de sustitución siguiendo un mecanismo SN1 (sustitución nucleófila unimolecular) o SN2 (reacción de sustitución nucleófila bimolecular) como muestra la *Figura 9*.

a) Mecanismo de reacción SN1



b) Mecanismo de reacción SN2

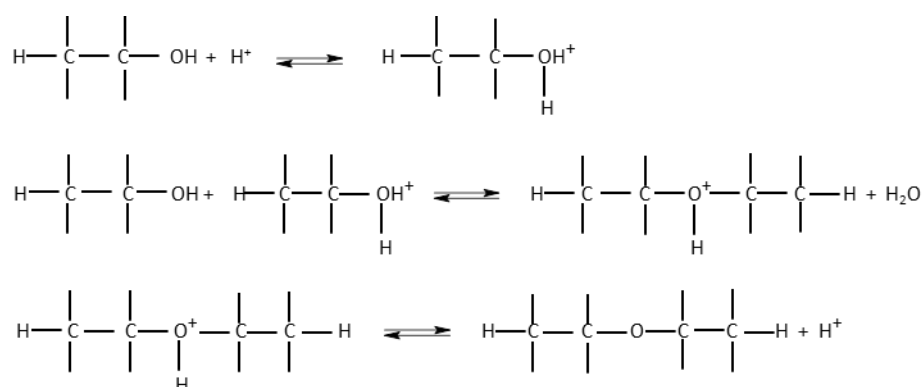


Fig. 9. Mecanismos de reacción para la deshidratación intermolecular del etanol.

La reacción SN1 se divide en dos pasos: en el primer paso, se ioniza el etanol por pérdida del grupo saliente, sin que el nucleófilo actúe, formándose un carbocatión. Este paso es el que controla la velocidad de reacción. En el segundo paso, el nucleófilo ataca al carbocatión formado, obteniéndose el producto final. Es una reacción de primer orden y ocurre a una velocidad extremadamente rápida. En el mecanismo SN2, el par libre de electrones del nucleófilo ataca al centro electrofílico, formando el intermedio y perdiendo el grupo saliente al mismo tiempo; no se forma ningún carbocatión en la reacción. El control de la velocidad es el conjunto de los dos pasos. Es una reacción de segundo orden. El oxígeno en la molécula del éter tiene un par de electrones no compartidos, por lo que puede considerarse como una base débil. Cuando el éter se adsorbe sobre los sitios ácidos del catalizador, tiene lugar la formación de las sales aniónicas, debilitándose el enlace carbono-oxígeno. En este momento, con el aumento

de la temperatura, el enlace éter se rompe [29] para generar un carbocatión, y puede favorecer la formación de etileno, siguiendo el mecanismo de reacción E1.

1.3.1.1. Etileno

El etileno es un compuesto orgánico que consta de un doble enlace entre dos átomos de carbono y éstos unidos a su vez a dos de hidrógeno cada uno. Este compuesto es la principal plataforma C₂ en la producción de compuestos químicos, lo que le otorga una gran importancia. La producción mundial es de aproximadamente 100·10⁶ Tm anuales. Más del 30% de la industria petroquímica deriva del etileno. En la Tabla 2 se resumen los productos industriales que derivan de él. El mayor consumo es para la producción de plásticos, bien directamente para polietileno (PE), bien como materia prima para monómeros del cloruro de polivinilo (PVC), acetato de polivinilo (PVA) y poliestireno, y también como copolímero para cauchos.

Tabla 2. Uso mundial de etileno (% en peso)

Producto	Mundo	USA	Eur. Occ	Japón
Polietileno (LDPE y HDPE)	57	49	58	43
Cloruro de vinilo	14	15	14	18
Óxido de etileno y productos secundarios	13	13	10	11
Acetaldehído y productos secundarios	1	1	2	4
Etilbenceno y estireno	7	7	7	12
Otros (etanol, acet.de vinilo, 1,2-dibromoetano, cloruro de etilo, propionaldehído, etilenimina...)	8	15	9	12
Uso total (en 10 ⁶ Tm)	100	31.3	30.0	17.4

Según exponen Zimmermann y Walzl [30], la mayor parte del etileno producido es por craqueo térmico de hidrocarburos a través de vapor y por la recuperación del gas craqueado en las refinerías. El proceso se basa en el calentamiento de una corriente de hidrocarburos hasta los 750-875 °C durante 0,1-0,5 segundos, rompiendo las moléculas en otras más pequeñas como olefinas y etileno, que luego se va a tener que separar. Debido a limitaciones termodinámicas, los reactores operan a temperaturas muy elevadas para mantener los niveles de conversión deseados. La búsqueda de nuevos caminos para producir etileno ha sido uno de los objetivos principales de muchas

investigaciones realizadas en la última década, con el fin de eliminar la dependencia que se tiene de la industria petroquímica y de mejorar la producción reduciendo los productos secundarios, sin olvidar el menor consumo de energía necesaria con respecto al proceso de craqueo. Una de las vías más ampliamente estudiadas ha sido la deshidratación catalítica de etanol (o bioetanol). De hecho este proceso ya se utilizó en Brasil y la India durante las décadas de los cincuenta y sesenta del siglo pasado [30]. Este método es muy recomendable ya que reduce las emisiones de NO_x y CO_2 , la energía utilizada es menor (se calcula que la mitad de la utilizada en la de craqueo) debido a la menor temperatura necesaria ($300\text{ }^\circ\text{C}$) y las reacciones catalíticas usadas tienen una gran selectividad por lo que no se forman muchos subproductos, a parte del hecho de utilizar la propia biomasa.

1.3.1.2. Dietil- Eter

El dietiléter ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) tiene un extendido uso industrial como disolvente de grasas, aceites, ceras, resinas, gomas, perfumes, alcaloides, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, hidrocarburos y colorantes, principalmente. Gracias a la facilidad de su eliminación, también es frecuentemente utilizado en la extracción de principios activos de tejidos de plantas y animales. También se emplea en una gran variedad de reacciones orgánicas, especialmente en las síntesis de Grignard y Wurtz. A su vez, el éter fue originalmente aplicado como anestésico y aún tiene este uso.

Tiene unas propiedades altamente atractivas para ser combustible del transporte. Su número de cetano (85 a 95) es mucho más alto que el número de cetano del combustible diésel (45-55). Además, su alto número de octanos, y el alto poder calorífico ($34\ 000\ \text{kJ/kg}$), hace que la mezcla de DEE con etanol (para ajustar la presión de vapor) sea una excelente alternativa, favorable ambientalmente, para obtener una gasolina limpia [31].

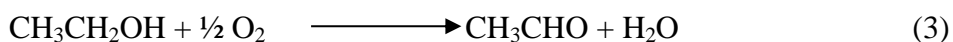
1.3.2. Deshidrogenación catalítica del bioetanol a acetaldehído

El acetaldehído, también conocido como etanal, es un compuesto orgánico de fórmula CH_3CHO . Fue sintetizado por primera vez en 1782 por George Heinrich Adolf Scheele. Se usa primordialmente como producto intermedio en la obtención de otros

compuestos químicos orgánicos, medicamentos y plásticos, como por ejemplo, el ácido acético, el anhídrido acético, el n-butanol, el 2-etilhexanol, el cloral, la piridina, el crotonaldehído, el ácido láctico, las alquilaminas, etc. Además, el acetaldehído obtenido a partir de etanol puede ser un intermedio para subsiguientes reacciones de condensación que producen moléculas más grandes tales como 1-butanol (relevante aditivo de gasolinas y disolvente de acrílicos) o 1,3-butadieno (utilizado como monómero para la síntesis de gomas sintéticas). También se utiliza como disolvente en la producción de caucho, en la industria del papel, como conservante de la fruta y del pescado, como un agente aromatizante, o como desnaturalizante para el alcohol.

En los últimos años, el acetaldehído ha visto reducida su demanda mundial como consecuencia del origen petroquímico de su método de producción. Así, el desarrollo de bioprocesos alternativos, que no requieran la dependencia del petróleo ostenta hoy en día una gran importancia. El acetaldehído puede sintetizarse por varios métodos incluyendo la oxidación parcial del etanol o etileno (reacción 3 y 4), la hidratación de acetileno (reacción 5) y la deshidrogenación de etanol (reacción 6). La principal desventaja del método de oxidación parcial es el alto coste de los catalizadores, además, el proceso es energéticamente costoso ya que requiere elevadas temperaturas [32]. La hidratación de acetileno requiere el uso de compuestos de mercurio, el cual es un metal tóxico [33]. Por lo tanto, la deshidrogenación de etanol para producir acetaldehído es la mejor alternativa, y recientemente ha sido clasificada como una vía prometedora desde una perspectiva sostenible. Además, el subproducto de esta reacción es hidrógeno, que se puede utilizar como fuente de energía, por ejemplo en las pilas de combustible.

Oxidación parcial de etanol o etileno:



Hidratación de acetileno



Deshidrogenación de etanol



Como se mencionó anteriormente, mientras que los productos de deshidratación, olefinas y éteres, se ven favorecidos por la presencia de sitios ácidos; la formación de acetaldehído, producto de deshidrogenación, requiere la presencia de sitios ácidos y básicos. Inicialmente hay una adsorción de etanol sobre un par ácido débil - base fuerte, que rompe el enlace O-H, y se forma un intermedio etoxi. A continuación, el α -hidrógeno en el grupo etoxi es abstraído por otro sitio básico fuerte, dando lugar al acetaldehído. El mecanismo de formación de acetaldehído está representado en la *Figura 10* donde A y B son sitios ácidos de Lewis y sitios básicos de Brønsted respectivamente.

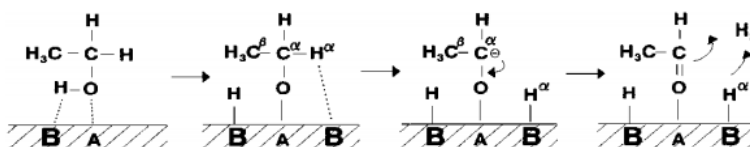


Fig. 10. Mecanismo de formación del acetaldehído

1.4. Catálisis heterogénea ácida

En los últimos años se ha enfocado el interés hacia el desarrollo, estudio y uso potencial de catalizadores sólidos ácidos, debido a que estos alternativamente pueden llegar a reemplazar a los catalizadores ácidos líquidos muy corrosivos y peligrosos, como el HF y el H_2SO_4 , que hasta la fecha son utilizados ampliamente en muchas reacciones relacionadas con procesos de hidrocarburos en las refinerías del petróleo, en la síntesis de fármacos o en la química fina. Los catalizadores ácidos líquidos son fuentes de contaminación, son causa de riesgo industrial y originan corrosión en los equipos [34-37]. Por otro lado, el consumo de HF o H_2SO_4 , la separación de sulfatos del producto, y la purificación del producto, también resultan en un consumo de energía sustancial y en un desperdicio de material. Por consiguiente, los catalizadores sólidos son alternativas para diseñar procesos limpios, de tal manera que el medio ambiente se vea protegido. El usar catalizadores sólidos ácidos es atractivo debido a que tienen varias ventajas, como son la facilidad de separarlos de las mezclas de reacción, su posible regeneración y por lo tanto volver a ser usados, y además, su posible influencia

en la selectividad [38-41]. Estas ventajas garantizan procesos económicos más favorables y sobre todo con una disminución de la contaminación generada.

Un material sólido ideal para las aplicaciones ácidas debe tener una alta estabilidad y una alta densidad de sitios ácidos fuertes protónicos. Como el agua participa en muchas reacciones catalíticas ácidas industrialmente importantes, también es esencial para el sólido ácido mantener la acidez incluso en la presencia de agua. Óxidos ácidos tales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolitas, o el ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) se han usado como catalizadores debido a la fortaleza ácida de sus centros superficiales, para la obtención de numerosos productos químicos industrialmente importantes. Sin embargo, la catálisis ácida sobre estos óxidos ácidos tiene lugar sobre grupos hidroxilo ácidos (-OH), que actúan como sitios ácidos fuertes de Brønsted, pero que son ineficaces en presencia de agua debido a la hidratación del -OH, disminuyendo la fortaleza ácida. Ácidos orgánicos soportados en sólidos inorgánicos (materiales híbridos) y resinas ácidas fuertes de cationes intercambiables que contienen ionómeros perfluorosulfonatados (por el ejemplo el Nafion) se han estudiado debido a sus propiedades ácidas y como conductores de protones [42-45]. Tales materiales, sin embargo, son caros y ofrecen una actividad ácida mucho menor en comparación con H_2SO_4 [46], limitando su utilidad práctica. Una alternativa es el anclaje de grupos sulfónicos (- SO_3H) sobre diferentes soportes, tales como sílice mesoporosa [47-52] o sobre materiales de carbono [53], dando lugar a materiales con una alta densidad de grupos - SO_3H estables y fuertemente ácidos. En estos materiales se aprovechan sus propiedades texturales, y la fortaleza ácida asociada a los distintos grupos sulfónicos anclados sobre la superficie del soporte. En general, estos catalizadores muestran una notable actividad en las reacciones catalíticas ácidas.

En este contexto, se han desarrollados otros tipos de sólidos superácidos entre ellos los óxidos metálicos simples o binarios (ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, NiO-ZrO_2) modificados con aniones [54-57]. De entre todos estos óxidos metálicos sulfatados, el óxido de circonio sulfatado o fosfatado son los más estudiados y reportados por diferentes autores [58-61]. Dentro de estos sólidos superácidos, existen otros sólidos que poseen propiedades catalíticas, tanto ácidas como redox, conocidos como heteropoliácidos (HPAs) [62,63]. En este grupo, son los HPAs con estructura tipo Keggin los más importantes, debido a que son térmicamente muy estables y fáciles de

obtener [64]. Estos materiales son generalmente más eficientes que los catalizadores convencionales como, Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolitas HX y HY. Lo cual está en completa concordancia con su fuerza ácida. Ejemplos de reacciones químicas donde son aplicados como catalizadores son: esterificaciones [65,66], oxidaciones selectivas [63], Friedel-Crafts [67-69], reacciones de isomerización [70,71] y deshidratación de alcoholes [72,73], entre otras. Tienen la desventaja de tener una área específica baja ($1\text{-}10\text{ g/m}^2$) que limitan su aplicación en reacciones en fase gas-sólido; pero afortunadamente, esta desventaja se puede superar cuando los HPAs son dispersados en soportes de área superficial elevada, siempre que mantengan sus características ácidas y/o su estructura cristalina.

1.4.1. Heteropoliácidos (HPAs)

Los heteropoliácidos como catalizadores, han sido estudiados tanto en catálisis homogénea como heterogénea [74,75]. Su importancia, su caracterización y sus propiedades han sido ampliamente reportadas en la literatura durante las dos décadas pasadas [76-81]. Los HPAs tienen dos grandes ventajas como catalizadores, por un lado tienen una acidez Brønsted muy fuerte y por el otro son oxidantes muy eficientes. Sus propiedades ácido-base y redox pueden variar al cambiar su composición química. Los HPAs sólidos poseen una estructura iónica, teniendo como estructura básica las unidades de heteropolianiones y contracaciones (H^+ , H_3O^+ , H_5O_2^+ , etc). Esta estructura manifiesta una movilidad protónica extremadamente grande y una fase “pseudolíquida”. Los HPAs son muy solubles en disolventes polares y poseen una gran estabilidad térmica en estado sólido [82].

Estructura de los heteropoliácidos

Los HPAs son polioxometalatos compuestos por agregados de diferentes oxo-ácidos, los cuales están formados fundamentalmente por iones oxo-metálicos de transición ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Co}$, entre otros) que se disponen en posiciones octaédricas alrededor de un oxo-heteroátomo ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}$, entre los más comunes) situado en un entorno tetraédrico, pudiendo adoptar distintas estructuras cristalinas. La estructura más conocida fue descrita por primera vez por J. F. Keggin en 1934 [83]. Esta estructura Keggin está formada por un tetraedro central XO_4 rodeado de 12 octaedros

MO_6 que comparten aristas y vértices entre sí. Los octaedros están dispuestos en cuatro grupos M_3O_{13} , conocidos como triadas, que comparten vértices y presentan un oxígeno común con el tetraedro central XO_4 (Figura 11). Existen cuatro tipos de oxígenos en la estructura Keggin: oxígenos terminales (O_t), oxígenos puentes dentro de una misma triada (O_c), oxígenos puentes entre distintas triadas (O_b) y oxígenos puentes entre las triadas y el tetraedro central (O_a). Normalmente, estos polianiones están estabilizados por protones, y se representan como $\text{H}_{8-n}(\text{XM}_{12}\text{O}_{40})_{n-8}$, donde X es el átomo central (P^{5+} , Si^{4+} , Al^{3+} o Co^{2+}), n es el estado de oxidación del citado átomo, y M es el ión metálico (W^{6+} o Mo^{6+}) [84-87].

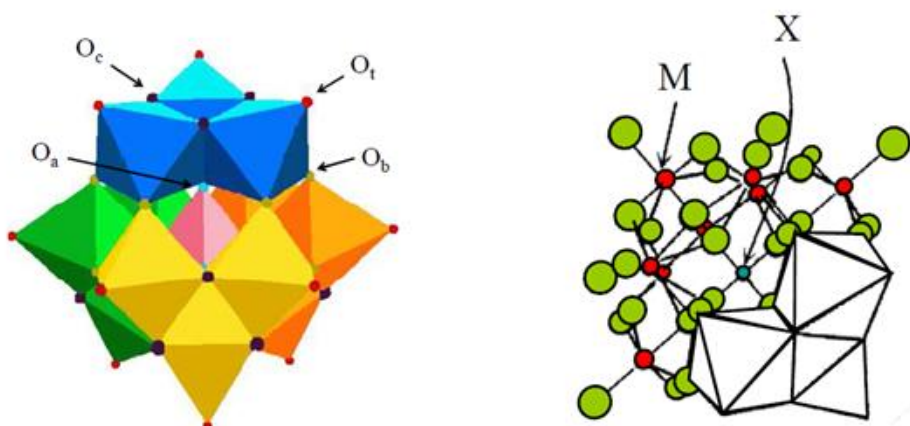


Figura. 11. Estructura del polianión tipo Keggin compuesto por un tetraedro central XO_4 (en rosa) y cuatro triadas M_3O_{13} (en azul, verde, amarillo y naranja).

Los HPAs contienen moléculas de agua entre los polianiones que forman sus cristales iónicos, estando dichas estructuras cristalinas fuertemente influenciadas por la cantidad de agua que contengan. La cantidad de agua puede variar significativamente entre 20 y 30 moléculas por anión cuando el HPA ha sido obtenido por cristalización a partir de una disolución acuosa [88]. Estas moléculas de agua pueden ser fácilmente eliminadas con un calentamiento moderado, siendo dicho proceso reversible y estando acompañado de un cambio en el volumen de la celda del cristal [89].

Propiedades ácidas de los heteropoliácidos

Los heteropolianiones que componen la estructura primaria del HPA tienen una baja densidad de carga sobre la superficie externa del anión, debido a que la presencia de dobles enlaces M=O polariza la carga negativa de los O hacia los átomos metálicos positivos localizados en el interior de la estructura del HPA, ocasionando una deslocalización de la carga negativa. Como resultado de esta deslocalización de la carga, los protones de estas estructuras presentan una gran movilidad, resultando en una acidez Brönsted muy elevada, comparable a la de los materiales superácidos [79]. La fortaleza y densidad de centros ácidos en los HPAs dependen del contenido de agua, debido a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de H₂O y los protones de la estructura, habiendo sido reportado que la fortaleza ácida disminuye significativamente con el grado de hidratación [90].

Heteropoliácidos soportados

Durante los pasados 15 años se han hecho muchos esfuerzos en la síntesis, caracterización y aplicaciones en reacciones ácidas o redox de los HPAs soportados. La deposición de los HPAs en soportes sólidos con áreas superficiales elevadas es de gran importancia para su aplicación en catálisis heterogénea, debido a su baja superficie intrínseca [91]. Además, debido a su alta solubilidad en disolventes polares, sólo pueden eliminarse del medio de reacción por destilación, en cambio, cuando los HPAs están soportados, podrán ser reutilizados después de una simple filtración. La acidez y la actividad catalítica de HPAs soportados dependen de la naturaleza del HPA, del tipo de soporte, de las condiciones de preparación y los pretratamientos. Entre los sólidos utilizados como soporte para los HPAs podemos citar sustancias neutras o ácidas, tales como, SiO₂ [92,93], carbón activado [94], ZrO₂ [95], TiO₂ [96,97], siendo el SiO₂ el más usado; mientras que sólidos básicos tales como Al₂O₃ y MgO rara vez se emplean, pues tienden a descomponer a los HPAs [98].

Una de las razones, por la cual los soportes de SiO₂ son los más empleados, es que son relativamente inertes hacia los HPAs, soportan cargas superiores al 20% en peso, manteniéndose la estructura Keggin incluso a altas cargas de HPAs. Sin embargo, a muy bajas cargas se suelen descomponer a causa de las fuertes interacciones con los

grupos silanos presentes en la superficie del soporte. Otro factor que favorece el uso de la sílice como soporte, es que la descomposición térmica de las estructuras Keggin en los HPAs soportados se puede revertir, mediante su exposición al vapor de agua [99]. A pesar de estas características ventajosas de la sílice como soporte, los HPAs soportados sobre ciertos carbones activados también son considerados como catalizadores ácidos prometedores para lechos fijos en reacciones en fase gaseosa. Además el carbón activado presenta un amplio rango de estabilidad de pH.

1.5 Catálisis heterogénea básica

El primer estudio de catalizadores básicos heterogéneos fue realizado por Pines y col. [100]. En él se encontró que el sodio metálico dispersado sobre alúmina actuaba como un efectivo catalizador en la migración del doble enlace en los alquenos. Considerando la fuerte tendencia del sodio a donar electrones, parece natural que este sodio metálico dispersado sobre alúmina actuara como catalizador básico heterogéneo. Las propiedades catalíticas de los sólidos básicos heterogéneos están relacionadas fundamentalmente con la cantidad y fortaleza de los centros básicos presentes en las superficies de los mismos.

Existe una serie de materiales considerados comúnmente como catalizadores básicos heterogéneos. Los óxidos de metales alcalinotérreos (MgO , CaO , SrO y BaO) presentan centros básicos fuertes, pero el envenenamiento de este tipo de catalizadores puede producirse incluso con pequeñas cantidades de agua (H_2O) o de dióxido de carbono (CO_2) que se encuentren como impurezas en los reactivos. Para obtener el máximo rendimiento no deben existir impurezas, lo que impide su uso como catalizador a escala industrial, especialmente a bajas temperaturas.

Aunque la mayoría de los catalizadores básicos se presentan como óxidos, en los cuales los centros básicos están constituidos por los átomos de oxígeno con un par de electrones libres (O^{2-}), pueden existir otros centros básicos constituidos por elementos de distinta naturaleza en los que su reactividad deberá ser diferente. Así, el fluoruro potásico soportado sobre alúmina ($\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$) además de ser un agente en reacciones de fluoración, presenta actividad catalítica básica en reacciones como la adición de

Michael [101], reacción de Witting-Horner [102], condensación de Darzen, condensación de fenilacetileno con benzaldehído [103], etc.

Actualmente también se están llevando a cabo numerosos estudios de las arcillas aniónicas, ya que estos materiales presentan características básicas, incluso superiores a las del óxido de magnesio [104-108]. También las zeolitas han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usado en procesos catalíticos; sustituyendo a otros productos convencionales en numerosos procesos industriales.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general: $\text{Me}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde x , m y n son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y Me es un catión metálico de valencia n [109,110]. La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición neta $[\text{SiO}_2]$ y $[\text{AlO}_2]$ y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales.

Aunque a nivel catalítico siempre han tenido más relevancia las zeolitas de naturaleza ácida por su importancia industrial, las ventajas medioambientales que presentan las zeolitas básicas para la sustitución de otros agentes en procesos que generan gran cantidad de contaminantes (reacciones de alquilación), hacen que se hayan realizado numerosos estudios sobre el comportamiento básico de una zeolita. La sustitución en la estructura cristalina de una zeolita de un átomo por otro de menor valencia (Si^{4+} por Al^{3+} , P^{5+} por Si^{4+}), da lugar a la aparición de una carga negativa en la estructura que debe ser neutralizada por un catión metálico. El problema del uso de zeolitas en catálisis básica es que los centros activos, generados por disminución de la relación silicio/aluminio o por el intercambio con cationes alcalinos, son relativamente débiles. Para aumentar la fuerza básica de estos catalizadores se encapsulan en su estructura porosa compuestos metálicos o iónicos (óxidos, sales, etc.) de metales alcalinos como sodio y potasio principalmente. En la bibliografía se han publicado numerosos trabajos que describen la preparación de estos materiales [111-113].

En nuestro caso, mientras que las zeolitas ácidas tenderían a favorecer la deshidratación del bioetanol a olefinas y éteres, las zeolitas básicas favorecerían la selectividad hacia productos de deshidrogenación del bioetanol, como aldehídos o cetonas.

1.6. Materiales Carbonosos

Los materiales carbonosos como soporte de catalizadores, poseen una gran versatilidad, tanto por sus características texturales, área superficial y porosidad, como por la riqueza de su química superficial. Además tienen una gran facilidad para ser modificados mediante diferentes tratamientos químicos para introducir grupos superficiales que doten al material unas características deseadas en cuanto a acidez, hidrofiliidad y carga superficial [114,115].

1.6.1. Estructura de los materiales de carbono

Los materiales de carbono tienen una enorme complejidad debido a la configuración electrónica del átomo de carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$). La proximidad energética entre los orbitales de valencia permite su hibridación originando orbitales sp^3 , sp^2 y sp , y dando lugar a la formación de enlaces simples, dobles y triples. Además, debido a su moderada electronegatividad, se pueden formar enlaces covalentes con un gran número de elementos, entre los cuales el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno son los más comunes [116]. En la naturaleza, el carbono se encuentra como carbono amorfo o cristalino, este último con estructuras de diamante o de grafito. El diamante surge de la unión de átomos de carbono con hibridación sp^3 , a través de cuatro enlaces σ en una estructura donde cada átomo de carbono se encuentra en el vértice de un tetraedro regular. Las demás formas alotrópicas se basan en la hibridación sp^2 (Figura 12). En estas formas alotrópicas, los átomos de carbono se unen formando hexágonos mediante tres enlaces σ , con una distancia de enlace C-C de 0.14 nm. El orbital p libre, perpendicular a los sp^2 , interacciona con otro orbital p mediante enlaces tipo π , los cuales pueden estar aislados o conjugados con otros enlaces, como en los alquenos, o bien pueden estar deslocalizados como en los compuestos aromáticos aportando al carbón propiedades metálicas

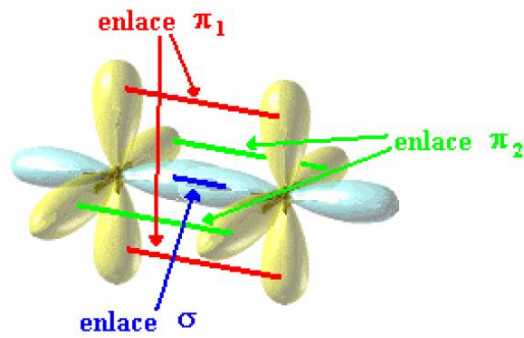


Fig. 12. Hibridación sp^2 de los orbitales en los átomos de carbono.

Las láminas de grafeno surgen de la extensión de estas unidades hexagonales en un mismo plano, aunque el material realmente está formado por láminas que presentan áreas de enlace doble (zonas con defectos puntuales en la estructura) y áreas aromáticas, lo que se conoce como mesomerismo. La estructura gráfitica surge del apilamiento de estas láminas a través de un enlace débil (por fuerzas de van der Waals). Esta estructura puede ser hexagonal o romboédrica, aunque lo más frecuente es la hexagonal con distancias interlaminares de 0.335 nm [116]. Cuando las microláminas de grafeno se doblan y desordenan se forman estructuras turbostráticas como en el caso del carbón activado. La estructura bidimensional del carbón activado presenta defectos en forma de pentágonos, heptágonos, etc, alrededor de los cuales se encuentran fuertemente localizados los enlaces dobles, provocando la curvatura de las láminas y, por tanto, la variación de las propiedades eléctricas y de su reactividad. De la curvatura de estas láminas surgen otras formas alotrópicas, como pueden ser los fullerenos de los cuales el más conocido es el C60, formado por la inserción de doce pentágonos en una estructura de hexágonos esférica. Otras formas alotrópicas empleadas en catálisis son los nanotubos de carbono (CNTs) y nanofibras de carbono (CNFs), formados por el enrollamiento de las láminas de grafeno [117]. En la *Figura 13* aparecen representadas las formas alotrópicas del carbono.

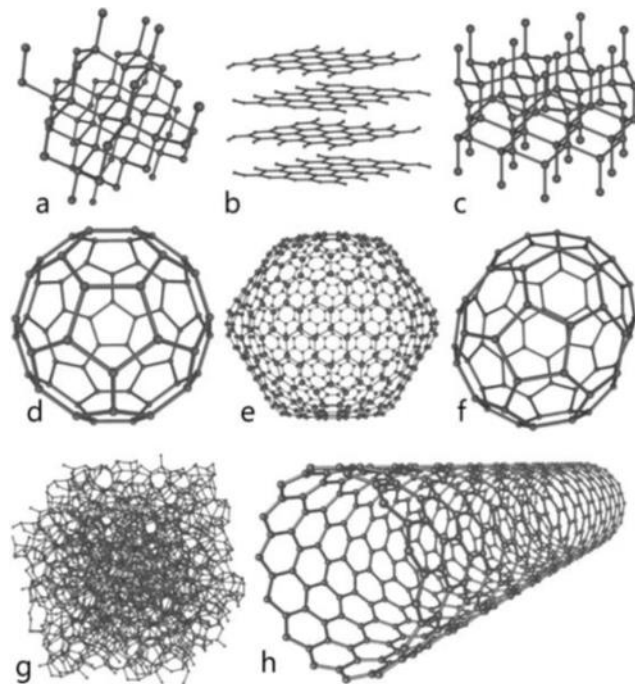


Fig. 13. Formas alotrópicas del carbono: a) Diamante, b) Grafito, c) Lonsdaleita, d) Fullerenos C_{60} , e) Fullerenos C_{540} , f) Fullerenos C_{70} , g) Carbón Amorfo y h) nanotubos de carbono.

1.6.2. *Propiedades de los materiales carbonosos*

Los carbonos sólidos tales como carbonos activados, grafitos, y los derivados de los materiales gráfiticos son materiales muy versátiles, debido principalmente a sus variadas aplicaciones, tales como catálisis heterogénea aplicada al control de la contaminación ambiental, la nanotecnología aplicada a la medicina, las aplicaciones electrónicas, la generación de energía, etc. [118]. Muchas de las aplicaciones de los materiales de carbono dependerán de su estructura porosa así como de la capacidad de adsorción de sus nanoporos. Según sea el tamaño de estos poros, los materiales de carbono pueden clasificarse en microporosos (menor o igual a 2 nm), mesoporosos (entre 2 y 50 nm) o macroporosos (mayor de 50 nm). Las alteraciones en la superficie, por muy pequeñas que sean, pueden derivar en cambios significativos en las propiedades físicas y químicas. Además, la superficie del carbón puede ser funcionalizada mediante la introducción de átomos diferentes, los cuales también pueden variar sus propiedades superficiales [119]. También los defectos superficiales en

los materiales de carbono, como pueden ser los vértices y bordes de las láminas de grafeno, contribuyen significativamente en su aplicación como adsorbentes o como catalizadores.

1.6.3. Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono (CNFs) son nanofilamentos generados catalíticamente con un diámetro en torno a 100–150 nm. Las nanofibras de carbono están formadas por láminas de grafeno apiladas en varias disposiciones [120] tal y como se muestra en la *Figura 14* y presentan las siguientes características:

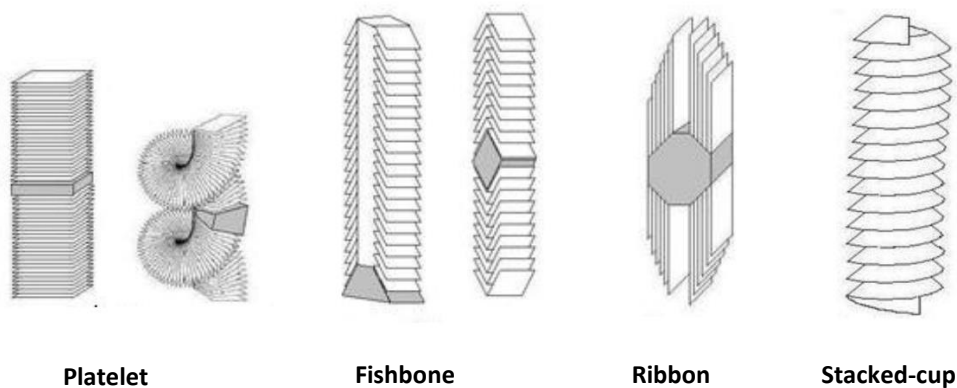


Fig. 14. Estructuras de las nanofibras de carbono.

Platelet: Los planos grafíticos son perpendiculares al eje del nanofilamento, por lo que la conducción eléctrica no está favorecida en la dirección de dicho eje. Suelen obtenerse a partir de mezclas de CO/H₂ sobre catalizadores de Fe y Ni, pudiendo formar con los mismos reactivos otras estructuras carbonosas dependiendo de la temperatura de reacción. Pueden ser tanto rectos con respecto al eje, como helicoidales, denominándose en ocasiones nanocoils (o nanoespirales) a estos últimos. Las partículas metálicas suelen estar en medio de la fibra, condicionando el crecimiento bidireccional de la nanofibra.

Fishbone: los planos grafíticos están inclinados respecto al eje, siendo su sección poligonal por la geometría de la partícula catalítica. Pero en este caso, pueden ser

macizos o huecos. En el primer caso, la partícula suele estar en el centro (bidireccional), mientras que en el segundo suele estar en la punta.

Ribbon: Es un tipo de estructura de planos grafíticos paralelos al eje, que puede confundirse con nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) cuando se usa TEM como elemento de análisis. Por ello, no se conoce con exactitud cuándo se obtienen, especialmente si la fuente de carbono es etileno o metano.

Stacked-cup: Son unas nanofibras de carbono con una estructura semejante a la de las nanofibras Fishbone, excepto que son siempre huecas y la partícula suele estar en la punta, con un canal muy ancho y con una sección circular. Existen discrepancias sobre si la estructura es de conos apilados o si es un enrollamiento continuo en espiral. Únicamente se han obtenido por un método continuo con el catalizador volatilizado en fase gas. Son siempre huecas. El espesor de la pared es de 19 nm, la cual consiste en 40-45 “copas” con un espaciado entre franjas de 0.34 nm, y con un hueco interno de 55 nm [121].

Las nanofibras de carbono (CNFs) también se pueden usar como soportes de catalizadores heterogéneos. Su superficie se puede modificar con la introducción de grupos superficiales mediante tratamientos controlados, proporcionando las propiedades que se deseen en función de la reacción catalítica que se vaya a llevar a cabo.

1.6.4. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs) fueron descubiertos por Ijima en 1991 [122]. Este material tiene excelentes propiedades mecánicas, elevada superficie específica, propiedades electrónicas específicas y conductividad térmica. Los nanotubos de carbono están formados por una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma (SWCNTs del inglés Single Wall Carbon Nanotubes) con un diámetro de 1-2 nm o de varias láminas concéntricas (MWCNTs del inglés Multi Wall Carbon Nanotubes) con un diámetro interno de 5-10 nm y externo de hasta 80 nm. El extremo del nanotubo puede estar cerrado o abierto, tal y como se muestra en la *Figura 15*. De forma general, los

nanotubos de carbono se obtienen utilizando Fe como catalizador y etileno o acetileno como fuentes de carbono.

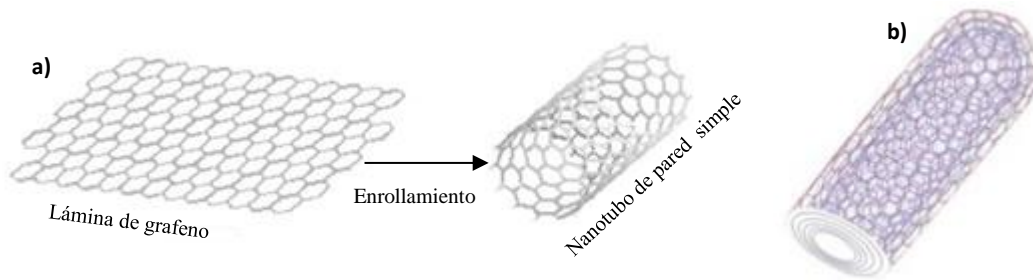


Fig. 15. a) Formación de un nanotubo de carbono de pared simple (SWCNTs) y b) estructura de un nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNTs) con un extremo abierto.

Debido a la elevada energía del doble enlace carbono-carbono, los nanotubos son bastante resistentes a tratamientos ácidos y además también son muy estables en atmósferas reductoras. La estructura macroscópica de los MWCNTs los hace un material atractivo para emplearlos como soportes de catalizadores.

1.6.5. Carbón activado

El carbón activado (AC) está formado por láminas de grafeno desplazadas unas respecto de otras, de forma que las láminas no se apilan, sino que se encuentran entrecruzadas o

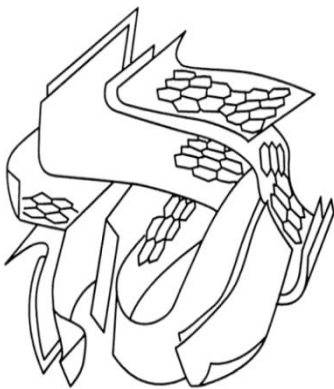


Fig. 16. Estructura turboestrática del carbón activado.

formando ángulos entre sí, lo que supone un alto porcentaje de desorden en su estructura. De esta manera, esta estructura está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono, con espacios entre las capas que constituyen los poros. El carbón activado tiene estructura mayoritariamente microporosa [123]. El área superficial y las dimensiones de los poros dependen del precursor usado en la preparación, así como de las condiciones de los procesos de carbonización y activación utilizados [124]. A escala nanométrica, los carbones activados tienen hibridación sp^2 , con enlaces fuertes aromáticos C-C en

dirección paralela al plano basal, y con enlaces débiles van der Waals o interacciones $\pi \rightarrow \pi$ en dirección perpendicular al plano basal. Las propiedades de un carbón activado

no sólo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química. Así, el carbón activado además de presentar átomos de carbono con valencia insaturada, puede presentar también grupos funcionales (generalmente con oxígeno o nitrógeno) junto con componentes inorgánicos responsables de las cenizas. Los grupos funcionales se incorporan durante el proceso de activación. Estos grupos funcionales serán los responsables del carácter químico de la superficie, haciendo que ésta sea más básica o ácida. Por ejemplo, los grupos carboxílicos colocados en los bordes de las láminas gráficas tienen la capacidad de retirar carga, mientras que los grupos fenólicos tienen la capacidad de cederla. Estos grupos funcionales no sólo son responsables de la carga superficial, sino también de la reactividad química.

1.6.6. Grafito de alta superficie

El grafito natural es un semi-metal con una estructura cristalina laminar. Esta estructura consiste en láminas de grafeno separadas por 0.335 nm. Debido a la hibridación sp^2 ,

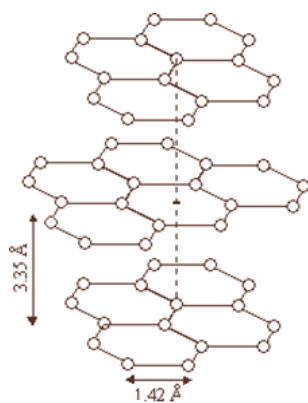


Fig. 17. Representación esquemática de la estructura del grafito.

cada átomo de carbono posee un orbital p libre que se emplea en un enlace π con otros átomos de carbono. De esta manera, los enlaces π se extienden a lo largo de todo el plano, con lo que los electrones libres tienen libertad de movimiento en una dirección. En el grafito de alta superficie (HSAG), dado su pequeño tamaño de grano, existe una alta proporción de bordes que pueden albergar otros átomos quimisorbidos como el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno [125]. Este tipo de material puede además contener sitios básicos en la superficie. Estos sitios se atribuyen a sitios libres de oxígeno localizados en las

regiones ricas en electrones π dentro de los planos basales. En este caso, los compuestos aromáticos no iónicos son capaces de formar interacciones específicas con los sitios libres de funcionalidades en la superficie del grafito, ya que se producen enlaces con transferencia electrónica entre los bordes superficiales y el compuesto aromático [126].

1.7. Zeolita KL

La zeolita KL es un aluminosilicato cristalino que posee una estructura de cavidades y canales. La fórmula atómica de la celda unidad en su forma potásica anhidra es $K_9Al_9Si_{27}O_{72}$, con un peso de 2511g y una capacidad de intercambio de 9 Eq/celda-unidad (3.6 mEq/g). Su estructura cristalina (Figura 18) está constituida por una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4 , que da lugar a dos tipos diferentes de cavidades, la ϵ y la D6R [127]. La cavidad ϵ está formada por cinco anillos de seis miembros, entrelazados convenientemente, con dos caras paralelas. Cada unidad comprende 18 tetraedros y es característica de ciertas zeolitas naturales del grupo de la chabacita. Las cavidades D6R están formadas por dos anillos de seis miembros, enlazados. Las cavidades ϵ , ubicadas simétricamente, se unen en la dirección z a través de las unidades D6R formando columnas ϵ -D6R- ϵ simétricas. Estas columnas, paralelas en la dirección z, están unidas entre sí a través de átomos de oxígeno. Cada seis columnas conforman un anillo de 12 miembros que delimita el canal principal de la zeolita que conforma su estructura porosa unidimensional (Figura 18 e). Se forman así cavidades interconectadas por medio de ventanas o anillos de 12 miembros, de 0,71 nm de diámetro. La Figura 18-b,-c y -d muestra un detalle de la ventana de acceso al canal principal.

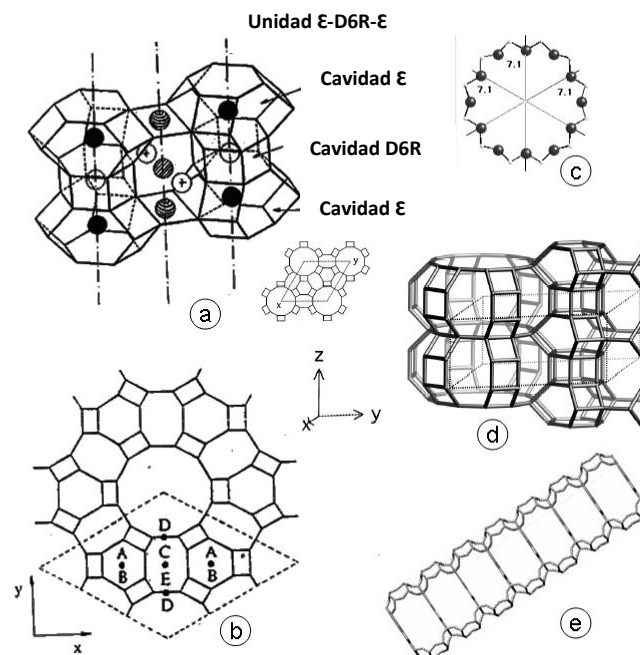


Fig. 18. Estructura de la zeolita L. Centros de intercambio, cavidades y canales.

Los centros de intercambio resultan como consecuencia de la sustitución isomorfa de iones Si^{4+} por Al^{3+} . En este caso, KL, estos sitios están ocupados por cationes potasio K^+ que compensan el excedente de carga negativa. Los cationes pueden ser sustituidos por otros cationes, monovalentes o polivalentes, de forma que la carga quede siempre compensada. Es un hecho experimental que la forma potásica de la zeolita posee una acidez prácticamente despreciable.

1.8. Bibliografía

- [1] BP Statistical Review of World Energy, 2015.
- [2] BP Energy Outlook 2030, 2012.
- [3] M. Laborde, C. Abello, P. Aguirre, N. Amadeo, J. Bussi, H. Corti, E. Gonzalez, M. Guitierrez, V. Kafarov, A. Rodrigues. Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible. Buenos Aires: CYTED, 2006.
- [4] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Chem. Rev., 2006, 106, 4044-4098
- [5] E. Leff, Racionalidad ambiental. La reapropiación social de la Naturaleza. Siglo XXI, España, 2004.
- [6] G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathnoer, Catal. Today., 2011, 167 (1), 14-30.
- [7] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, Av. Cienc. Ing., 2014, 5(2), 31-49.
- [8] M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza, L. J. Power Sour., 2005, 151, 11-17.
- [9] A. Nieto-Márquez, D. Sánchez, A. Miranda-Dahl, F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, J-L- Valverde, Chem. Eng. Process., 2013, 74, 14-18.
- [10] Y. Shinohara, et al., J. Chem. Softw., 1997, 4 (41), 1-12.
- [11] I.I. Moiseev, I.I., Kinet. Catal., 2011, 52 (3), 337-347.
- [12] W.R.True, J. Oil Gas., 2010, 108, 34-44.
- [13] Kirk-Othmer. Concise encyclopedia of chemical technology, Hoboken, John Wiley & Sons, Nueva Jersey. 2007.
- [14] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, Appl. Catal., A, 2003, 251 (2), 337-345.
- [15] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (25), 8634-8642.
- [16] G. Dogu, T. Dogu, D. Vaisli, Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 9394-9401.

- [17] M.C. Abelló, M.F. Gómez, L.A. Arima, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2001, 73, 143-149.
- [18] T. Riitonen, V. Eta, S. Hyvärinen, L.J. Jönsson, J.P. Mikkola, *Adv. Chem. Eng.*, 2013, 42, 1-73.
- [19] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Today*, 2011, 164 (1), 436-442.
- [20] C.P. Rodrigues, P.C. Zonetti, C.G. Silva, A.B. Gaspar, L.G. Appel, *Appl. Catal., A*, 2013, 458, 111-118.
- [21] M. Dömöka, M. Totha, B.J. Rasko, A. Erdőhelyi, *Appl. Catal., B*, 2007, 69 (3-4), 262-272.
- [22] B. Rajakumar, K.P.J. Reddy, E. Arunan, *J. Phys. Chem. A.*, 2003, 107 (46), 9782-9793.
- [23] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*; Kodansha Ltd., Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, Tokyo, 1989
- [24] K. Helmut, K. Rainer, *J. Catal.*, 1966, 5 (2), 264-270.
- [25] H. Knözinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1968, 7 (10), 791-805.
- [26] H. Arai, J.I. Take, Y. Saito, Y. Yoneda, *J. Catal.* 1967, 9 (2), 146-153.
- [27] J.R. Jain, C.N. Pillai, *J. Catal.* 1967, 9 (4), 322-330.
- [28] K.M. Abd El-Salaam, E.A. Hassan, *Surf. Technol.*, 1982, 16 (2), 121-128.
- [29] H.B. Gao, *Organic Chemistry*, 4th ed.; Higher Education Press: Beijing, 2005.
- [30] H. Zimmermann, R. Walzl, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2009, 13, 465-529.
- [31] T. Dogu, D. Varisli, *Turk. J. Chem.*, 2007, 31, 551-567
- [32] M. Chiang, *J. Sci.*, 2008, 35(1), 171-177.
- [33] N. Marshall, *Petrochemical processes: Technical and economic characteristics*, Gulf publishing, Texas, 1989.
- [34] G. Ceti, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo, *Catal. Today*, 2002, 75, 3-15.
- [35] R.A. Sheldon, R. S. Downing, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, 189, 163-183.
- [36] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, 256, 125-139.
- [37] L.F. Albright, *Oil Gas J.*, 1990, 26, 70-77.
- [38] K. Arata, *Adv. Catal.*, 1990, 37, 165-211.

- [39] K. Satoh, H. Matsubishi, K. Arata, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, 189, 35-43.
- [40] B.B. Bardin, R.J. Davis, M. Neurock, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 3556-3562.
- [41] C. Trolliet, G. Coudurier, J. C. Védrine, *Top Catal.*, 2001, 15,(1), 73-77.
- [42] G.A. Olah, P.S. Iyer, G.K.S. Prakash, *Synthesis*, 1986, 7, 513-531.
- [43] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature.*, 2002, 416, 304-307.
- [44] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2448-2459.
- [45] K. Wilson, A. F. Lee, D. J. Macquarrie, J. H. Clark, *Appl. Catal., A:Gen.*, 2002, 228, 127-133.
- [46] T. Okuhara, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3641-3666.
- [47] J.A. Melero, L.F. Bautista, J. Iglesias, G. Morales, R. Sánchez-Vázquez, I. Suárez-Marcos, *Top. Catal.*, 2010, 53, 795-804.
- [48] J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, D. Briones, *Energy Fuels*, 2009, 23, 539-547.
- [49] C. Pirez, J. Caderon, J. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, *ACS Catal.*, 2012, 2, 1607-1614.
- [50] J. Dhainaut, J.P. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, *Green Chem.*, 2010, 12, 296-303.
- [51] J.P. Dacquin, A.F. Lee, C. Pirez, K. Wilson, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 212-214.
- [52] A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D.M. Alonso, M. Ojeda, R. Mariscal, M. López Granados, *Appl. Catal., B: Environ.*, 2010, 95, 279-287.
- [53] A. Aldana-Pérez, L. Lartundo-Rojas, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez, *Fuel*, 2012, 100, 128-38.
- [54] T. Yamaguchi, *Appl. Catal., A: Gen.*, 1990, 61, 1-25.
- [55] J. Navarrete, T. López, R. Gómez, *Langmuir*, 1996, 12, 4385- 4390.
- [56] T. López, P. Bosch, F. Tzompantzi, R. Gómez, et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 2000, 197, 107-117.
- [57] J.R. Sohn, H.J. Jang, *J. Mol. Catal.*, 1994, 64, 349-360.
- [58] E.I. Ko, J.P. Chen, J.G. Weissmann, *J. Catal.*, 1987, 105, 511-520.
- [59] C. Morterra, G. Cerrato, C. Emanuel, V. Bolis, *J. Catal.*, 1993, 142, 349-367.

- [60] T. López, F. Tzompantzi, J. Navarrete, R. Gómez, E. López-Salinas, J. Sol-Gel Sci. Technol., 1998, 13, 317-322.
- [61] S.K. Samantaray, K. Parida, Appl. Catal., A : Gen, 2001, 220, 9-20.
- [62] N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev., 1998, 98, 199-218.
- [63] I.V. Kozhevnikov, Chem. Rev., 1998, 98, 171-198.
- [64] M.T. Pope, Heteropoly and Isopolyoxometals Springer, Berlín, 1983.
- [65] I.V. Kozhevnikov, J. Mol. Catal. A: Chem., 2009, 305, 104-111.
- [66] S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta, Appl. Clay Sci., 2011, 53, 347-352.
- [67] K. Okumura, K. Yamashita, K. Yamada, M. Niwa, J. Catal., 2007, 245, 75-83.
- [68] D.I.P. Sawant, B.M. Devassy, S.B. Halligudi, J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 217, 211-217.
- [69] Y. Kamiya, Y. Ooka, C. Obara, R. Ohnishi, T. Fujita, et al., J. Mol. Catal. A: Chem., 2007, 262, 77-85.
- [70] A.D. Newman, D.R. Brown, P. Siril, A.F. Lee, K. Wilson, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 2893-2902
- [71] E. López-Salinas, J.G. Hernández-Cortéz, M.A. Cortés-Jácome, J. Navarrete, M.E. Llanos, et al., Appl. Catal. A: Chem., 1998, 175, 43-53.
- [72] R.T. Carr, M. Neurock, E. Iglesia, J. Catal., 2011, 278, 78-93.
- [73] L. Nakka, E. Molinari, I.E. Wachs, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 15544-15554.
- [74] M. Misono, N. Nojiri, N. Appl. Catal., A: Gen, 1990, 64, 1-130.
- [75] W. Chu, Z. Shao, W. Sun, X. Ye, Y. Wu, Catal. Lett., 1998, 55, 57-61.
- [76] A. Ghanbari, A. Philippou, J. Dwyer, M. Andreson, 2000, Appl Catal. A: Gen, 2000, 192, 57-69.
- [77] A. M. Herring, R.L.J. McCormick, J. Phys. Chem. B, 1998, 102 (17), 3175-3184.
- [78] T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru, M. Misono, M. Chem. Mater, 2000, 12, 2230-2238.
- [79] O. Sang, Y. Young, K. Dong, H. Sung, Langmuir, 1999, 15, 4690-4692.
- [80] Y. Wu, X. Ye, X. Yang, X. Wang, X. W. Chu, Y. Hu, Ind. Eng. Chem., Res. 1996, 35, 2546-2560.
- [81] S. Damyanova, L.M. Gomez, M.A. Bañares, J.L.G. Fierro, Chem. Mater., 2000, 12, 501-510.

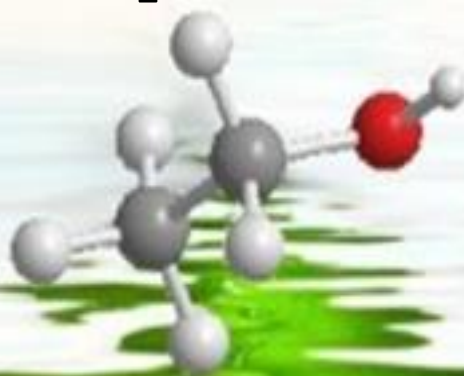
- [82] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 199-218.
- [83] J.F. Keggin, *Proc. R. Soc. Lond.A*, 1934, 144, 45-100.
- [84] R.T. Carr, M. Neurock, E. Iglesia, *J. Catal.*, 2011, 278, 78-93.
- [85] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 171-198.
- [86] S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta, *Appl. Clay Sci.*, 2011, 53, 347-352.
- [87] A.D. Newman, D.R. Brown, P. Siril, A.F. Lee, K. Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 2893-2902.
- [88] A. Micek-Ilnicka, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, 308, 1-14.
- [89] E.I. Ross Medgaarden, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 15089-15099.
- [90] A. Micek-Ilnicka, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, 308, 1-14.
- [91] I.W. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1995, 37, 311-352.
- [92] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolite, Clay and Heteropoliacids in Organic Reaction* Kodansha/VCH, Tokio, 1992.
- [93] Y. Izumi, R. Hasebe, K. Urabe, *J. Catal.*, 1983, 84, 402-409.
- [94] C. Rocchiccioli-Delcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, M. Che, J.M. Tatibout, *J. Catal.*, 1990, 126, 591-599.
- [95] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E.J. Iglesia, *Phys. Chem. B*, 1999, 103, 630-640.
- [96] S. Damyyanova, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal., A: Gen*, 1996, 144, 59-77
- [97] J.C. Edwards, C. Thiel, B. Benac, J.F. Knifton, *Catal. Lett.* 1998, 51, 77-83.
- [98] T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, M. Misono, *J. Mol. Catal.*, 1992, 74, 247-256
- [99] I.V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1995, 37 (2), 311-352.
- [100] H. Pines, J.A. Veseley, V.N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 6314-6321.
- [101] J.M. Campelo, M.S. Climent, J.M. Marinas, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1992, 47, 7-11
- [102] D. Villemin, F. Texier-boulet, M. Ricard, H. Moison, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 41 (7), 1259-1266.
- [103] D. Villemin, M. Richard, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 1059-1063.
- [104] W.T. Reichle, *J. Cat.*, 1985, 94, 547-557.
- [105] F. Rey, V. Fornés, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88 (15) 2233-2238.

- [106] M. Guida, H. Lhouty, D. Tichit, F. Figueras, P. Geneste, *App. Catal., A: General*, 1997, 164, 251-264.
- [107] S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.*, 1998, 295-596.
- [108] K. Yamaguchi, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 2966- 2968.
- [109] D.W. Breck, "Molecular Sieves", *J. Soc. Chem. Ind., Londres*, 1968.
- [110] R.M. Barrer, L.V. Rees, J. Shamsuzzoha, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1969, 31, 2599-2609.
- [111] S. Malinowski, S. Szczepanska, *J. Catal.*, 1963, 2, 310-318.
- [112] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, *Chem. Lett.*, 1991, 1, 1881-1884
- [113] F. Yagi, N. Kanuka, H. Tsuji, K. Kita, H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 90, 349-354.
- [114] O.N. Stavinskaya, E.I. Oranskaya, V.K. Imshennik, *Carbon.*, 2001, 39, 291-294.
- [115] C.C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin, ET AL., *Langmuir.*, 1995, 11, 4386-4392.
- [116] R. Schlögl, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. I, Ed. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, 1997.
- [117] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Química Inorgánica, Ed. Reverté S.A.*, 11, Barcelona, 1998.
- [118] R.J. White, V. Budarin, R. Luque, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Chem Soc. Rev.*, 2009, 38, 3401-3418.
- [119] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, F. Rodríguez-Reinoso, C. Moreno-Castilla, J.D. López-González, *Carbon.*, 1988, 26, 417-423.
- [120] K.P. de Jong, J.W. Geus, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 2001, 42, 481-510.
- [121] E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, D.G. Kuvshinov, F.R. García-García, E. Chukanov, et al., *Carbon.*, 2008, 46, 1046-1052
- [122] S. Iijima, *Nature.*, 1991, 354, 56-58.
- [123] R.C. Bansal, J.D. Donnet, H.F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [124] F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodríguez-Reinoso (eds) *Introduction to Carbon Technologies*, University of Alicante Press, 1997, 2 , 35-101.

- [125] A.B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruíz, A. Rodríguez-Ramos, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 355, 179-189.
- [126] E. Castillejos-López, D.M. Nevskaja, V. Muñoz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruíz, *Langmuir.*, 2004, 20, 1013-1015.
- [127] E.G. Derouane, *J. Catal.*, 1986, 100, 541-544.



Capítulo 2



Objetivos

En este capítulo se presenta el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral, así como los objetivos específicos de cada uno de los bloques que la componen.

Durante los últimos años se observa un importante esfuerzo por impulsar el uso de nuevas materias primas renovables, como alternativas al uso del petróleo y de los compuestos derivados de él. Entre otros motivos, esto se debe a los problemas de escasez en las reservas de petróleo y a las numerosas desventajas medioambientales que genera el uso de los recursos fósiles en las sociedades avanzadas. El bioetanol está considerado además de como producto energético, ya que se puede adicionar a las gasolinas de automoción, como una materia prima muy atractiva y prometedora en el desarrollo de nuevas vías para la obtención de productos químicos. Siguiendo esta línea de actuación, el objetivo de esta Tesis Doctoral es la síntesis y caracterización de nuevos tipos de catalizadores para la transformación selectiva del bioetanol en compuestos químicos de interés aplicado.

Dentro de las diferentes alternativas de valorización del bioetanol, atendiendo al tipo de catalizador que se utiliza y al tipo de reacción química en el que se aplica, en esta Tesis Doctoral nos hemos centrado en dos procesos, la deshidratación y la deshidrogenación del bioetanol, que conducen principalmente a etileno y acetaldehído respectivamente. Teniendo en cuenta que dependiendo de las propiedades ácido-base de los catalizadores se pueden dirigir las reacciones en uno o en otro sentido, se prepararán materiales que expongan diferentes tipos de sitios activos superficiales. Para llevar a cabo la reacción de deshidratación de bioetanol se sintetizarán catalizadores de naturaleza ácida. En cambio, para la reacción de deshidrogenación se sintetizarán catalizadores que presenten centros básicos y/o metálicos.

En cuanto a las reacciones de deshidratación del bioetanol, los objetivos específicos planteados son:

1. Sintetizar catalizadores heterogéneos a partir de la modificación química de materiales de carbón mediante tratamientos ácidos, así como emplear heteropoliácidos comerciales como fase activa, una vez soportados sobre materiales carbonosos, permite en ambos casos aportar la acidez necesaria para ser aplicados en reacciones catalizadas. Estos sitios ácidos serán los centros catalíticamente

activos en la reacción de deshidratación del bioetanol. Adicionalmente se ensayarán las condiciones óptimas para conseguir una elevada selectividad hacia etileno.

2. Caracterizar los grupos superficiales incorporados en los materiales de carbono, así como abordar un estudio de la acidez y de la estabilidad térmica de los catalizadores en condiciones de reacción; tratando de establecer las correlaciones pertinentes entre las propiedades físico-químicas y el comportamiento catalítico.

3. Estudiar el efecto de la presencia de agua en la corriente de alimentación del reactor, tanto en la actividad catalítica como en las selectividades, para la citada reacción de deshidratación. Asimismo, determinar cómo afecta la temperatura de reacción, en los resultados catalíticos.

En cuanto a la reacción de deshidrogenación del bioetanol, los objetivos planteados son:

1. Realizar un estudio comparativo de las propiedades catalíticas de dos metales nobles, platino y rutenio soportados sobre dos materiales de diferente naturaleza, una zeolita comercial KL y un grafito de alta superficie, en el proceso de transformación directa del bioetanol en acetaldehído.

2. Con el fin de obtener una visión más clara de la naturaleza de los intermedios de reacción, se llevarán a cabo experimentos por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) in situ sobre estos catalizadores metálicos soportados. Adicionalmente, se aplicará una batería de técnicas de caracterización que nos posibilitará establecer las relaciones entre las propiedades físico-químicas de los materiales y su acción como catalizadores heterogéneos.

3. Evaluar la importancia del precursor metálico usado en la preparación de los catalizadores de rutenio-KL, estudiando su efecto en las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) que serán consecuencia de las fases activas generadas en cada caso.

4. Estudiar en los catalizadores metálicos sintetizados, el efecto de la presencia de agua en el gas de alimentación y de la temperatura de reacción en las actividades y selectividades de la deshidrogenación del bioetanol.



Capítulo 3

Materiales y Métodos de caracterización

En este capítulo se describirán cada uno de los materiales empleados, así como los métodos de preparación, reactivos y gases necesarios para la síntesis de catalizadores. Seguidamente se procederá a la descripción de las diferentes técnicas de caracterización usadas, y se finalizará el capítulo con la descripción de la metodología de trabajo para la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.

CONTENIDO DEL CAPÍTULO

3.1.	Soportes.....	55
3.1.1.	<i>Nanofibras de carbono</i>	55
3.1.2.	<i>Nanotubos de carbono de pared múltiple</i>	56
3.1.3.	<i>Grafito de alta superficie</i>	57
3.1.4.	<i>Carbón activado</i>	57
3.1.5.	<i>Zeolita KL</i>	58
3.2.	Preparación de catalizadores	58
3.2.1.	<i>Catalizadores basados en materiales carbonosos</i>	59
3.2.1.1.	<i>Funcionalización de materiales carbonosos con grupos sulfónicos</i>	59
3.2.1.2.	<i>Impregnación de materiales carbonosos con heteropoliácidos</i>	60
3.2.2.	<i>Catalizadores basados en la zeolita KL</i>	61
3.2.2.1.	<i>Impregnación</i>	61
3.2.2.2.	<i>Intercambio iónico</i>	62
3.3.	Métodos de caracterización.....	63
3.3.1.	<i>Adsorción física de Nitrógeno a 77 K</i>	63
3.3.2.	<i>Difracción de Rayos X (RXD)</i>	64
3.3.3.	<i>Análisis Termogravimétricos</i>	65
3.3.4.	<i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i>	66
3.3.5.	<i>Microcalorimetría de quimisorción de CO</i>	66
3.3.6.	<i>Espectroscopía de fotoemisión de rayos (XPS)</i>	69
3.3.7.	<i>Análisis Elemental</i>	71
3.3.8.	<i>Microscopía de transmisión alta resolución (HRTEM)</i>	72
3.3.9.	<i>Desorción a temperatura programada (TPD)</i>	73
3.3.10.	<i>Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)</i>	74
3.3.11.	<i>Espectroscopía por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS)</i>	75
3.3.12.	<i>Espectroscopía de estructura fina de absorción de Rayos X (XANES)</i>	76
3.4.	Medidas de actividad catalítica en la descomposición del bioetanol.....	80
3.4.1.	<i>Equipo de reacción.</i>	80
3.4.2.	<i>Procedimiento experimental</i>	81

3.4.3.	<i>Expresión de resultados</i>	82
3.4.4.	<i>Otras consideraciones experimentales</i>	83
3.5.	Bibliografía	84

3.1. Soportes

En la presente memoria se emplearon dos tipos de materiales como soportes: Zeolita KL (Union Carbide, SK-45, $K_9Al_9Si_{27}O_{72}$ en átomos por celda unitaria), y materiales carbonosos. Dentro de los materiales carbonosos se emplearon: nanofibras comerciales *Pyrograph* (CNF-HHT, y CNF-PS); dos tipos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs): unos nanotubos comerciales adquiridos de *Nanocyl* (CNT-nanocyl) y otros nanotubos sintetizados en el laboratorio, y posteriormente oxidados con HNO_3 (65%) 6M (MWCNT-ox); grafito de alta superficie comercial (TIMREX HSAG 400) suministrado por *Timcal*; y un carbón activado suministrado por la empresa *Oleícola El Tejar*.

Con ambos tipos de materiales se prepararon catalizadores para estudiar las reacciones de descomposición del bioetanol. Con la zeolita KL se prepararon catalizadores de carácter básico para favorecer la reacción de deshidrogenación de etanol, mientras que con los carbones se sintetizaron catalizadores de carácter ácido, para favorecer la reacción de deshidratación de etanol.

3.1.1. Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono (CNFs) empleadas en esta memoria reciben el nombre comercial de *PR-24-HHT* y *PR-24-PS*, ambas adquiridas a *Pyrograf*®. Estas nanofibras de carbono presentan la morfología denominada copas apiladas (del inglés “*stacked cup*”) descrita anteriormente, con un diámetro de 100 nm.

Las fibras *PR-24-HHT* son altamente grafíticas debido al tratamiento a elevadas temperaturas, de hasta 3000 °C, al que han sido sometidas. Además, como consecuencia de este tratamiento a alta temperatura (superior a 2000 °C) se produce el cierre de los bordes de las láminas grafíticas contiguas formando estructuras redondeadas de baja reactividad. Este tratamiento reduce también el contenido en hierro, procedente del proceso de síntesis catalítica (CVC), a niveles muy bajos. Por tanto, sus propiedades son bastante cercanas a las propiedades teóricas del grafito y el contenido en material fibroso es superior al 99.9%, siendo las concentraciones de metal proveniente del

proceso de síntesis muy bajas. Estas nanofibras de carbono presentan la morfología denominada copas apiladas (del inglés “*stacked cup*”) descrita anteriormente.

Las CNFs PR-24-PS han sido sometidas a un tratamiento térmico hasta 1000 °C, luego son menos gráficas que las PR-24-HHT. Con este tratamiento son eliminados los hidrocarburos poliaromáticos de la superficie. Presentan la misma estructura en copas apiladas de las PR-24-HHT, pero en este caso los bordes de las láminas gráficas están abiertos (*Figura 1*), por lo que exponen un gran número de bordes que constituyen sitios fácilmente disponibles para la interacción química o física. Esta estructura se denomina esqueleto de pez (del inglés “*fishbone*”).

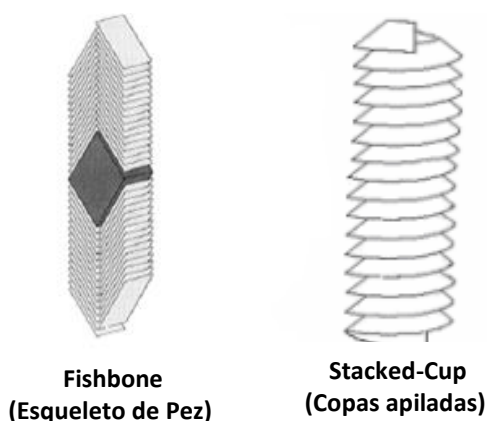


Fig. 1. Estructura de las nanofibras de carbono

3.1.2. Nanotubos de carbono de pared múltiple

El nombre comercial de los nanotubos adquiridos es *NanocylTMNC3100* (CNT-*nanocyl*), tienen una estructura tubular que consiste en láminas concéntricas de grafito enrolladas [1]. El diámetro total de estos nanotubos es de 9.5 nm, y tienen una pureza superior al 95% (*Figura 2*). Los nanotubos sintetizados en el laboratorio mediante vapodeposición química de carbón catalizada, y posteriormente oxidados con HNO₃ (65%) 6M, denominados MWCNT-ox, tienen un diámetro interno de 5.5 nm, mientras que el externo es de 16 nm [2,3].

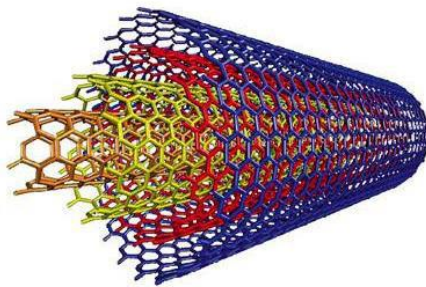


Fig. 2. Estructura de los nanotubos de carbono de pared múltiple

3.1.3. *Grafito de alta superficie*

El grafito de alta superficie comercial empleado en este trabajo ha sido adquirido a *Timcal*, su nombre comercial es TIMREX HSAG400. El área superficial específica de este grafito es de $\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$. Los cristales de grafito tienen un tamaño comprendido en el rango $0.8\text{-}125 \text{ }\mu\text{m}$ y con una altura mínima de 15 nm . En cuanto a sus impurezas, tiene un contenido en materia inorgánica $< 0.7\%$ con hierro (600 ppm), sílice (200 ppm), calcio (30 ppm) y azufre (30 ppm) [4].

3.1.4. *Carbón activado*

El carbón activado (AC) ha sido adquirido a la empresa *Oleícola El Tejar*, y consiste en un carbón activado granulado (tamaño de partícula: $0.8 - 1,25 \text{ mm}$) procedente de huesos de aceituna. Este carbón activado fue purificado previamente con una disolución de ácido clorhídrico hasta evaporación total de la disolución ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), con una proporción de 1 g de carbón/ 10 mL HCl (10%) para eliminar así las posibles impurezas inorgánicas (CaCO_3 , Mg, Na, K) [5,6]. El lavado se realizó con agua bidestilada en un aparato *Soxhlet* hasta conseguir la total eliminación de los Cl^- , lo cual se comprobó añadiendo gotas de AgNO_3 al agua de lavado hasta eliminar la formación del precipitado AgCl . El área superficial de este carbón activado es de $1191 \text{ m}^2/\text{g}$.

El motivo por el cual se han elegido los materiales de carbón como soporte radica en la gran versatilidad que presentan estos materiales, tanto en sus características texturales, área superficial y porosidad, como en su naturaleza química superficial. Además, pueden ser modificados mediante distintos tratamientos químicos con objeto

de introducir diferentes grupos superficiales que doten al material de unas características deseadas en cuanto a acidez, hidrofiliidad y carga superficial [7,8].

3.1.5. Zeolita KL

La zeolita KL es un aluminosilicato cristalino que posee una estructura de cavidades y canales. La fórmula atómica de la celda unidad en su forma potásica anhidra es $K_9Al_9Si_{27}O_{72}$, con una capacidad de intercambio de 9 Eq/celda-unidad (3.6 mEq/g). Esta zeolita potásica en polvo fue tratada en una estufa a 110 °C y calcinada en aire a 600 °C durante 3 horas para asegurar su estabilidad térmica en tratamientos posteriores a más baja temperatura o en condiciones de reacción.

Se seleccionó este soporte para el diseño de catalizadores metálicos, ya que su estructura cristalina tridimensional está muy bien definida y presenta aspectos geométricos y electrónicos a tener en cuenta para la selección del mismo como soporte de catalizadores. Esta estructura cuenta con una distribución de centros de intercambio que permite controlar la acidez. Además, posee una elevada capacidad para estabilizar pequeñas partículas metálicas en el interior de sus canales, lo cual puede favorecer a la preparación de nuevos catalizadores que den lugar a interesantes efectos sobre la reacción de deshidrogenación del etanol.

3.2. Preparación de catalizadores

En el presente trabajo, cada uno de estos materiales se ha tratado superficialmente con el objetivo de modificar la composición y la naturaleza química de la superficie, siempre con vistas a examinar sus posibilidades en las reacciones de descomposición del etanol. A continuación se hace una descripción de los diferentes tratamientos aplicados a los soportes.

3.2.1. Catalizadores basados en materiales carbonosos

3.2.1.1. Funcionalización de materiales carbonosos con grupos sulfónicos

Cuatro materiales de carbono descritos anteriormente, las nanofibras comerciales PR-24-PS y PR-24-HHT, los nanotubos nanocyl (CNT-nanocyl) y los sintetizados en el laboratorio (MWCNT-ox) fueron químicamente funcionalizados con grupos sulfónicos con el objetivo de aumentar la acidez superficial y estudiarlos en la reacción de deshidratación del etanol.

Alícuotas de 3g de los nanomateriales de carbón se sumergieron en 150 mL de ácido sulfúrico fumante (15% p/p SO_3) en un matraz de fondo redondo. La mezcla se calentó a 80 °C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 7 horas. Después de este tratamiento, la suspensión se lavó con agua destilada hasta que el agua de lavado estuvo libre de sulfatos, se filtró y se secó a 120 °C.

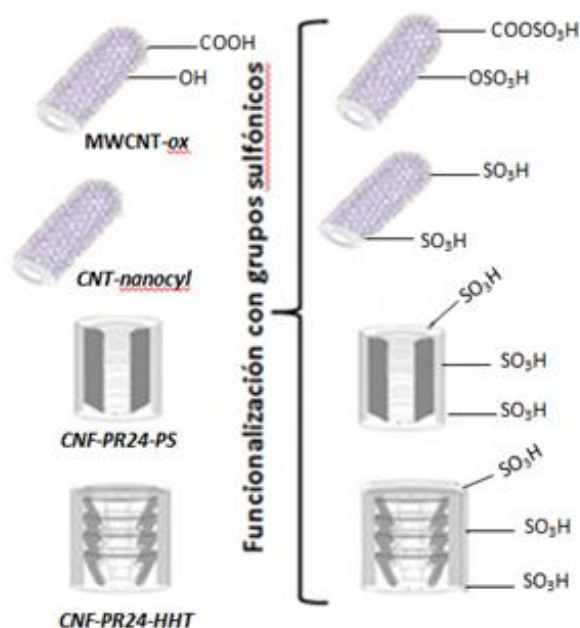


Fig. 3. Funcionalización de materiales carbonosos con grupos sulfónicos

3.2.1.2. *Impregnación de materiales carbonosos con heteropoliácidos*

El uso de un soporte en el cual se dispersen los HPAs sobre una gran área superficial, podría resultar en un incremento en la actividad catalítica con respecto a los HPAs sin soportar, ya que estos materiales poseen baja superficie específica (1-5 m²/g). Carbón activado y grafito de alta superficie, descritos anteriormente, se han usado como soporte de los heteropoliácidos para sintetizar catalizadores. La fase activa en estos catalizadores es generada por heteropoliácidos comerciales (Sigma Aldrich) denominados: ácido silicotungstico (STA), de fórmula H₄O₄₀SiW₁₂·xH₂O, ácido tungstofosfórico (TPA), H₃O₄₀PW₁₂·xH₂O, y ácido fosfomolibdico (PMA), H₃Mo₁₂O₄₀P · xH₂O.

Tabla 1. Nomenclatura y composición de los heteropoliácidos soportados en el carbón activo y grafito de alta superficie.

Catalizador	Soporte	Precursor	Método de preparación
AC/TPA	AC	H ₃ O ₄₀ PW ₁₂ · xH ₂ O	Impregnación a humedad incipiente
AC/STA	AC	H ₄ O ₄₀ SiW ₁₂ · xH ₂ O	Impregnación a humedad incipiente
AC/PMA	AC	H ₃ Mo ₁₂ O ₄₀ P · xH ₂ O	Impregnación a humedad incipiente
HSAG/TPA	HSAG400	H ₃ O ₄₀ PW ₁₂ · xH ₂ O	Impregnación a humedad incipiente
HSAG/STA	HSAG400	H ₄ O ₄₀ SiW ₁₂ · xH ₂ O	Impregnación a humedad incipiente
HSAG/PMA	HSAG400	H ₃ Mo ₁₂ O ₄₀ P · xH ₂ O	Impregnación a humedad incipiente

La impregnación es el método de preparación de catalizadores heterogéneos más comúnmente empleado. La ventaja principal que ofrece es su sencillez y reproducibilidad [10]. Durante la impregnación, el soporte se pone en contacto con una disolución del precursor de la fase activa, y posteriormente, durante el secado, el disolvente se evapora y el precursor queda incorporado en el soporte.

La cantidad necesaria para introducir un 20% en peso de HPA en el soporte, se disolvió en una mezcla de etanol al 96% y agua en una relación volumétrica 1:1 y se llevó a cabo una impregnación a humedad incipiente sobre el AC, y sobre el HSAG. Tras la impregnación, el sólido resultante se dejó a temperatura ambiente toda la noche, y después se secó a 100 °C durante 4 horas. La Tabla 1 resume todos los catalizadores preparados a partir de la impregnación de materiales carbonosos con heteropoliácidos.

3.2.2. Catalizadores basados en la zeolita KL

3.2.2.1. Impregnación

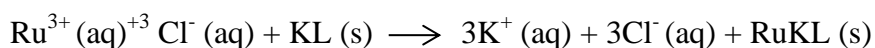
En primer lugar, se empleó el método de impregnación a humedad incipiente, para modificar el soporte de la zeolita KL con bario y dar lugar a otro nuevo soporte denominado BaKL. Se añadió a la zeolita KL, un volumen de disolución igual al de retención, conteniendo la cantidad de nitrato de Ba adecuada para obtener 5% en peso de catión. Se entiende como volumen de retención al volumen correspondiente a los poros más el de los espacios intercrystalinos. El volumen de retención de la zeolita KL es 1,1 mL/g. Una vez impregnado, el soporte BaKL se dejó secar a temperatura ambiente (6 h) y posteriormente en una estufa a 110 °C (12 h). Una vez seco se calcinó en una mufla a 600 °C durante 3 h en aire, para descomponer la sal precursora y estabilizarlo.

Estos soportes (KL y BaKL) fueron impregnados con sales precursoras de platino y rutenio con el fin de estudiar el efecto del metal en la reacción de descomposición del bioetanol. En el caso del rutenio, se utilizaron tres precursores diferentes con el objetivo de investigar el efecto de la naturaleza del precursor en la transformación del bioetanol.

Los catalizadores se prepararon por impregnación a humedad incipiente, poniendo en contacto la zeolita KL o la zeolita modificada (BaKL) con un volumen de disolución de la sal precursora igual a su volumen de retención. La disolución acuosa de hidróxido de tetramin platino (IV) (*Alpha Aesar*) condujo a los catalizadores (Pt/KL y Pt/BaKL). El catalizador Ru(n)/KL se preparó de forma análoga utilizando nitrosil nitrato de rutenio (III) (*Alpha Aesar*) como precursor. Una disolución de acetilacetato de rutenio (III) (*Alpha Aesar*) en acetona, condujo al catalizador Ru(acac)/KL; y el catalizador Ru(c)/KL se preparó utilizando dodecacarbonilo de tri-rutenio (*Sigma Aldrich*) como precursor. La concentración de las sales precursoras en las disoluciones usadas en la impregnación se ajustó para obtener un 1% en peso de Pt o un 2% en peso de Ru en los catalizadores de platino o rutenio, respectivamente.

3.2.2.2. Intercambio iónico

El intercambio iónico es otro de los procedimientos más comunes para la incorporación de metales en materiales zeolíticos. Durante el proceso, los cationes de compensación de la red cristalina de la zeolita, habitualmente iones alcalinos, son sustituidos por los iones del metal de interés. El procedimiento cuenta entre sus ventajas con que los cationes se ubican en posiciones específicas de la red cristalina de la zeolita. En estos catalizadores, la máxima cantidad de carga metálica incorporable queda limitada por la capacidad de intercambio de la zeolita. Asimismo hay que señalar que la estabilidad de la red cristalina puede verse afectada por el intercambio iónico, sobre todo si se trata de cationes de elevado poder polarizante. A diferencia de lo que ocurre en la impregnación, en el intercambio el anión se puede eliminar por lavado:



En el procedimiento seguido, 1 g of zeolita KL en polvo se suspende en 4 mL de agua bajo agitación mecánica (300 rpm). La suspensión, cuyo pH es 11, se calienta a 60 °C. Una vez estabilizada la temperatura, se le adicionan gota a gota lentamente 5mL de una disolución acuosa de cloruro de rutenio (III) hidratado, cuya concentración es la necesaria para obtener un 2% en peso de Ru en el catalizador. Después de 24 h, la suspensión se filtra y el sólido se lava con agua destilada hasta la eliminación completa

de iones ocluidos. La presencia de cloruros en las aguas de lavado se detecta con nitrato de plata 0.1 M.

Finalmente todos los catalizadores sintetizados por ambos métodos, impregnación e intercambio iónico, se secaron a 110 °C toda la noche, y antes de cada ensayo catalítico se reducen in situ bajo un caudal de hidrógeno (20mL/min). El reactor se calentó a 5 °C/min hasta 400 °C, temperatura a la cual se mantuvo durante dos horas.

La tabla 2 resume todos los catalizadores preparados a partir de la zeolita KL como soporte.

Tabla 2. Nomenclatura y composición de los catalizadores metálicos soportados en la zeolita KL.

Catalizador	Soporte	(%) Metal	Precursor metálico	Método de preparación
Pt/KL	KL	1.00	Hidróxido de tetramin platino (IV)	Impregnación
Pt/BaKL	BaKL	1.00	Hidróxido de tetramin platino (IV)	Impregnación
Ru(n)/KL	KL	2.03	Nitrosil nitrato de rutenio (III)	Impregnación
Ru(acac)/KL	KL	1.99	Acetil acetato de rutenio (III)	Impregnación
Ru(c)/KL	KL	1.96	Dodecacarbnilo de rutenio	Impregnación
Ru(Cl)/KL	KL	1.91	Cloruro de rutenio (III)	Intercambio iónico

3.3. Métodos de caracterización

3.3.1. Adsorción física de Nitrógeno a 77 K

Con esta técnica se puede determinar la superficie específica o área superficial, la distribución y tamaño de poro de un material poroso basándose en fenómenos de adsorción de gases en la interfase entre el sólido problema (adsorbente) y el fluido con el que se realiza la adsorción (adsorbato). La relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión a la que está en equilibrio se denomina isoterma

de adsorción. Para la realización de una isoterma de adsorción es necesario proceder a la limpieza de la superficie de la muestra llevando a cabo una desgasificación de la muestra a 523 K bajo vacío, hasta que se alcance y mantenga una presión constante no superior a 10^{-7} Pa.

Las medidas de área superficial consisten en la introducción de una presión conocida de N_2 en un volumen cerrado que contiene el sólido a estudiar (adsorbente) manteniendo la temperatura a 77 K. A medida que la adsorción progresa, la presión en el volumen cerrado va disminuyendo hasta que se establece el equilibrio. La cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio viene dada por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muerto.

La isoterma de adsorción de N_2 a 77K es el reflejo de la interacción entre la superficie del sólido con las moléculas de gas. El área superficial se determina cuando se representa dicha isoterma de adsorción y se aplica el método matemático Brunauer-Emmet-Teller (BET) considerando el área de la molécula de N_2 de 0.162 nm^2 [11]. Para el cálculo del tamaño y volumen de poro se emplea el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) a partir de la curva de desorción del N_2 [12]. El tamaño de los poros está definido por la IUPAC según: i) microporos si las dimensiones son inferiores a 2 nm; ii) mesoporos si las dimensiones están entre 2 y 50 nm; y iii) macroporos si las dimensiones son superiores a 50 nm [13]. El equipo automático empleado para realizar estas medidas es un Micromeritics ASAP 2020.

3.3.2. *Difracción de Rayos X (DRX)*

La difracción de rayos X es una técnica que se fundamenta en el uso de una radiación monocromática de rayos X que al aplicarla sobre una muestra sólida da lugar, como consecuencia del ordenamiento de los planos cristalinos espaciados regularmente en dicha muestra, a un patrón de líneas de difracción específico de cada material; correspondiendo cada línea a un espaciado entre planos concretos y específicos del material [14]. Para poder obtener dicho espaciado se usa la ecuación de Bragg ($n\lambda=2d_{hkl} \sin\theta$), con lo que sabiendo el ángulo de incidencia de la radiación y la longitud de onda de la misma podemos calcular el espaciado (d_{hkl}).

Para llevar a cabo el experimento, se sitúa una pequeña cantidad de muestra (50-100 mg) en un portamuestras, que se coloca en el equipo. Las condiciones experimentales usadas con nuestros materiales fueron 45 kV, 40 mV y una velocidad de barrido de 0,04 grados por segundo, entre 4 y 90 grados de ángulo de Bragg (2θ). El equipo empleado fue un difractómetro de rayos X Polycrystal X'Pert Pro PANalytical, equipado con un monocromador de grafito y usando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

3.3.3. *Análisis Termogravimétricos (TGA)*

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación del peso de una muestra cuando se somete a un programa de calentamiento en una atmósfera controlada, dando información sobre los cambios en la composición de la muestra sólida y/o de las características de estabilidad térmica de la misma. Este tipo de análisis ofrece, por ejemplo, una idea acerca de los grupos funcionales presentes en una muestra sólida. Cuando la muestra es calentada en una atmósfera de gas inerte, se produce una descomposición de dichos grupos funcionales, que son desorbidos a medida que aumenta la temperatura.

La curva de la derivada de la pérdida de peso se puede utilizar para detectar la temperatura en la que los cambios de peso son máximos. Nuestro instrumento también registra la diferencia de temperatura entre la muestra y una cestilla de referencia que nos permite determinar el análisis térmico diferencial (DTA). En el modo de DTA, el flujo de calor de la muestra se compara con el material de referencia que permanece sin modificarse. El diferencial de temperatura entre la muestra y la referencia se representa frente a la temperatura del horno (curva DTA), permitiéndonos así detectar si el proceso que tiene lugar es exotérmico o endotérmico.

El aparato utilizado para la realización de estos experimentos fue un equipo termogravimétrico de *TA Instruments*, modelo *SDT Q600 TA System*. Para los análisis, se sometieron 15-20 mg de cada muestra a un programa lineal de calentamiento hasta una temperatura de 700 °C en atmósfera de helio o aire. El caudal de gas utilizado en todos los casos fue de 100 mL/min con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.3.4. *Reducción a temperatura programada (TPR)*

Con esta técnica se determina la temperatura a la que se produce la reducción del catalizador cuando se aumenta la temperatura en una atmósfera reductora (en nuestro caso una atmósfera de H₂) [15]. Los gases consumidos y producidos, durante la reducción, se analizan en continuo mediante un cromatógrafo de gases lo que permite observar la variación de la concentración de H₂ y simultáneamente observar la aparición de otros compuestos, como por ejemplo los procedentes de la descomposición del precursor o de la descomposición de grupos térmicamente inestables. Cuando se representa el consumo de hidrógeno en función de la temperatura se obtiene el perfil de reducción del catalizador.

Para llevar a cabo el experimento, se colocan 100 mg de muestra (la cantidad dependerá de la carga de metal) en un reactor tubular de cuarzo con forma de U, y a continuación se pasa un flujo de 30 mL/min de una mezcla al 5% H₂ en He. Cuando el sistema se estabiliza se eleva la temperatura con una velocidad de calentamiento de 8 °C/min desde temperatura ambiente hasta los 800 °C. El equipo empleado está formado por el reactor de cuarzo introducido en un horno programable (regulador de temperatura RKC rex-P90 y termopar tipo K) y un sistema de gases controlados por controladores de flujo másico (Brooks 5850 TR). La salida de los gases del reactor están acoplados a un cromatógrafo de gases (Varian 3400) equipado con un detector de conductividad térmica y usando las columnas Chromosorb 102 y Porapack Q para la separación de H₂, CO, CO₂ y CH₄ principalmente.

3.3.5. *Microcalorimetría de quimisorción de CO*

La quimisorción de gases es el método químico más sencillo y más utilizado para el estudio de la superficie de los catalizadores metálicos soportados. Este método resulta muy útil para determinar cuantitativamente la superficie expuesta del componente metálico en un catalizador heterogéneo soportado. Consiste en la medida de la cantidad de gas requerida para formar una monocapa de gas quimisorbido en la superficie metálica, que se define como la formación de un enlace entre un átomo o molécula del gas reactivo (adsorbato) con cada uno de los átomos del metal en la superficie (adsorbente). La microcalorimetría de quimisorción es una medida directa del

calor implicado en la interacción química del gas con el catalizador. El calor de adsorción será la variación de energía producida cuando un determinado número de moles de gas es adsorbido a temperatura constante sobre una muestra. Cuando esta cantidad de calor se refiere a la generada por una muy pequeña cantidad de gas quimisorbido durante un experimento de adsorción isoterma, se hablará entonces de calor diferencial de adsorción.

El sistema experimental que se empleó para la obtención de los perfiles calorimétricos, así como de las isotermas de adsorción de CO, fue un microcalorímetro tipo Tian-Calvet (C80 II-Setaram) acoplado a un sistema volumétrico de adsorción de gases. El calor diferencial de adsorción de CO se determinó a partir de las medidas calorimétricas efectuadas de forma simultánea a las medidas de adsorción. Los experimentos se llevaron a cabo en un bulbo de adsorción de vidrio Pyrex, el cual permite realizar el pretratamiento de la muestra (reducción bajo corriente de H_2 a las diferentes temperaturas de estudio) y posterior desgasificación en condiciones de alto vacío.

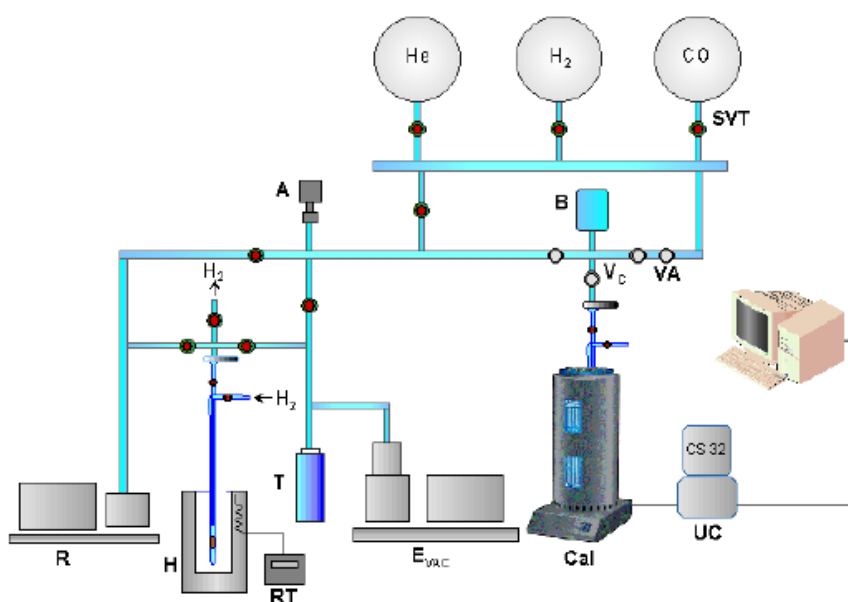


Fig. 4. Esquema del equipo volumétrico acoplado al microcalorímetro

El sistema volumétrico empleado durante el pretratamiento, desgasificación de la muestra, y en los experimentos de adsorción durante las microcalorimetrías se encuentra esquematizado en la *Figura 4*.

Para la realización de los experimentos se colocaron unos 200 mg de catalizador en el bulbo de adsorción, que se trataron con una corriente de hidrógeno, con un flujo de 20 ml/min, a la temperatura de reducción seleccionada durante dos horas y luego se desgasificó a la misma temperatura durante 16 horas. A continuación, la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se introdujo en la célula calorimétrica, dejándola en alto vacío durante una hora y media para permitir que se establezca la señal calorimétrica (a 57 °C). Seguidamente se llevó a cabo la quimisorción del CO. Para ello se mandaron sucesivos pulsos del gas al bulbo de adsorción situado en la celda calorimétrica, con presiones iniciales que variaron desde 0,2-9 Torr, y se midió la presión de equilibrio. Para un pulso dado, la adsorción se consideró completa cuando en el flujo térmico (medido en el calorímetro) y en la presión (medida en el Baratron MKS (B)) no hubo cambio detectable durante varios minutos. Estos experimentos permiten hallar la correspondiente isoterma de adsorción en la que se representa la cantidad adsorbida por gramo de catalizador (N_{ads} , en $\mu\text{mol/g}$) frente a la presión de equilibrio del gas (P_e , en Torr) en cada pulso. Asimismo, se pueden representar las correspondientes microcalorimetrías de adsorción, en las que se representa el calor diferencial de adsorción por mol de gas adsorbido (q_{ads} , en kJ/mol) frente a N_{ads} . Esta representación permite hallar la monocapa o cantidad total quimisorbida (N_{CO} , en $\mu\text{mol/g}$) considerando la cantidad de gas adsorbido que presenta un valor de $q_{ads} \geq 40$ kJ/mol. Para la comparación de los distintos catalizadores se calcula el cubrimiento (θ), que se define como la fracción de la monocapa de gas quimisorbido. Entonces se representa el calor de adsorción frente a la fracción de cubrimiento conseguida en cada dosis o punto. Con el análisis de este perfil calorimétrico, característico de cada catalizador, se obtiene información acerca del tipo y número de centros de adsorción, así como la distribución energética de éstos. Sobre la base de la cantidad quimisorbida, teniendo en cuenta el contenido en metal, se calcula la dispersión metálica D , que representa el número de átomos superficiales relativos al número de átomos totales del metal en la muestra [16]. La dispersión se define como $D = M_s/M_t$ donde M_s es el número de átomos metálicos en superficie y M_t es el número de átomos metálicos totales. Asumiendo una estequiometría de $\text{CO}/M_s = 1$, para el monóxido de carbono

(D_{CO}). A partir de los valores de dispersión se estimó el tamaño medio de partícula (d). Asumiendo un modelo de partículas esféricas se usaron las ecuaciones: d (nm) = 1.03/D y d (nm) = 1.32/D, para los catalizadores de platino y de rutenio, respectivamente [17].

3.3.6. Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X (XPS)

La técnica de XPS para el análisis químico fue introducida por primera vez por el físico sueco Kai Siegbahn, que recibió el premio nobel en 1981 por su trabajo [18].

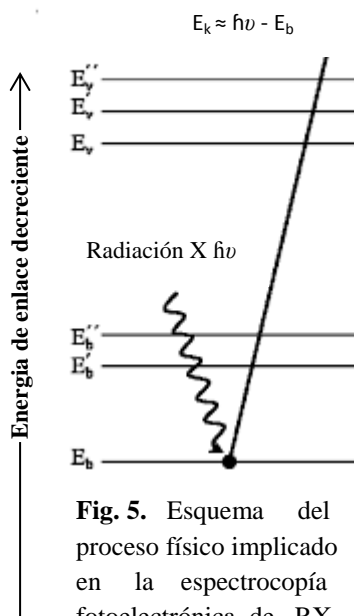


Fig. 5. Esquema del proceso físico implicado en la espectroscopía fotoelectrónica de RX

Sieghban llamó a esta técnica ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, es una técnica muy útil para la determinación de la composición atómica superficial de materiales. Además de dar información acerca de la composición atómica de la muestra, con esta técnica también es posible conocer la estructura y grado de oxidación de los compuestos examinados. En la *Figura 5* se puede ver una representación esquemática del proceso que ocurre durante la irradiación de rayos X sobre una muestra, donde E_b , E'_b y E''_b representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles energéticos de los electrones de las capas

más externas o de valencia [19]. El fundamento físico en el que se basa esta técnica consiste en que cuando se irradia un haz de rayos X monocromáticos de energía $h\nu$ sobre una muestra, se produce la emisión de electrones con una energía cinética determinada, E_k , la cual puede relacionarse con la energía de enlace del electrón a través de la siguiente ecuación (efecto fotoeléctrico):

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde w es la función trabajo del espectrómetro. Cada elemento da lugar a un único espectro, de modo que los picos espectrales de una mezcla corresponden aproximadamente a la suma de los picos individuales de cada uno de los componentes.

Cada pico se asocia a un tipo de átomo presente en la muestra analizada y, normalmente, se refiere al átomo y nivel energético de procedencia, indicando símbolo y tipo de orbital. La radiación penetra en la materia del orden de 1-10 μm , el recorrido libre medio de los fotoelectrones es muy pequeño, entre 0.4 y 4 nm antes de sufrir alguna colisión inelástica con los átomos del sólido. Es decir, los fotoelectrones producidos de las capas más internas sufren colisiones inelásticas que provocan una pérdida de energía suficiente para que no puedan abandonar la superficie de la muestra. Por tanto, los electrones que provienen de la muestra proceden únicamente de las capas atómicas más superficiales, de tal forma que la técnica proporciona información química de las primeras capas superficiales del sólido. Normalmente se requiere el uso de algún patrón interno para calibrar la energía de ligadura.

El pico C_{1s} ($E_b = 284,6 \text{ eV}$), que aparece en todas las muestras por presencia de hidrocarburos adsorbidos del ambiente y sobre todo de la cámara de análisis del espectrómetro, es la referencia utilizada. Las fuentes de rayos X más empleadas son tubos de blancos de magnesio ($\text{Mg K}\alpha$, 1253.6 eV) o aluminio ($\text{Al K}\alpha$, 1486.3 eV) que actúan como filtros adecuados, ya que estos elementos tienen unas anchuras de banda estrechas (0.8 a 0.9 eV). El vacío que debe haber en el compartimento donde se analizan las muestras suele estar entre 10^{-7} y 10^{-10} Pa, para evitar así la contaminación de la superficie con oxígeno o agua que haya podido adsorber la muestra. Los analizadores de la mayoría de los equipos suelen ser semiesféricos, ya que facilitan que los electrones se muevan siguiendo una trayectoria curva. Los detectores multicanal más empleados consisten en tubos de vidrio que han sido dopados con plomo o vanadio. Al aplicar a estos materiales un potencial de varios kilovoltios se produce una cascada de 10^6 a 10^8 electrones por cada electrón incidente [19].

El equipo utilizado para el análisis de muestras ha sido un espectrómetro *ESCAPROBE P* de *Omicrom*, equipado con un analizador de electrones semiesférico *EA-125*, con 7 canales (energía de paso de 2-200 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. El equipo posee una cámara de pretratamiento a atmósfera y temperatura controladas. Para realizar el análisis de los soportes y catalizadores sintetizados, se prepararon previamente pastillas para proporcionar una superficie plana y homogénea y evitar así el arrastre del material en la etapa de desgasificación. El porta muestras se introduce en la cámara de pretratamiento, donde la muestra se desgasifica

hasta alcanzar un vacío próximo a 10^{-4} Pa, y por último se transfiere a la cámara de análisis en donde la presión residual se mantiene por debajo de 10^{-9} Pa. Los análisis fueron realizados con radiación procedente de una fuente con ánodo de magnesio. Para el registro de los espectros, se utilizó un paso de energía de 20 eV, y se acumularon espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido, dependiendo de las intensidades de los picos.

Como ha sido dicho con anterioridad, usando esta técnica es posible realizar un análisis semicuantitativo de la superficie de un sólido, a partir de las áreas de los picos, separaciones y perfiles espectrales. Para ello, se integraron las áreas de los picos fotoeléctricos después de suavizar el espectro cuando fue necesario, sustraer la línea base (sustracción del tipo Shirley y no lineal), y de ajustarlos con una mezcla de funciones Gaussianas-Lorentzianas. Como patrón de referencia de los desplazamientos de los picos por el efecto de carga se usó el pico correspondiente a C1s ($E_b = 284.6$ eV). El programa empleado para realizar los análisis fue el *CASA XPS*.

3.3.7. *Análisis Elemental*

El análisis elemental se emplea para la determinación rápida de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, u oxígeno en todo tipo de muestras orgánicas e inorgánicas, sólidas o líquidas, volátiles y no volátiles para obtener el contenido de C, N, H, S y O medido en porcentaje respecto al peso. La técnica se basa en la combustión de las muestras en condiciones óptimas ($T = 950-1.100^{\circ}\text{C}$, atmósfera de oxígeno puro) para convertir los elementos antes mencionados en gases simples (CO_2 , N_2 , H_2O y SO_2) y conseguir una determinación cuantitativa. Los gases resultantes de la combustión son arrastrados por un gas portador (helio) hasta sensores individuales y selectivos de dichos productos por celdas de infrarrojos. Estos sensores aseguran una medición rápida y libre de interferencias al instante que se produce la combustión. Posteriormente, los gases son eliminados para medir el Nitrógeno por termoconductividad diferencial.

Antes de llevar a cabo el análisis, las muestras deben estar secas para desechar los errores debidos a la presencia de disolventes y/o humedad, y bien molidas y homogéneas para facilitar su combustión. El equipo utilizado para llevar a cabo este tipo de análisis es un LECO CHNS-932.

3.3.8. *Microscopía de transmisión alta resolución (HRTEM)*

La microscopía electrónica de transmisión permite el estudio de materiales a escala nanométrica y subnanométrica sin alterar al material, empleando una cantidad muy pequeña de muestra. Esta técnica se lleva a cabo en un microscopio electrónico de transmisión, donde se irradia la muestra con un haz monocinético de electrones que son producidos por un filamento de W o LaB₆ y acelerados al pasar a través de una gran diferencia de potencial. El haz de electrones es colimado, enfocado y manejado por distintas lentes electromagnéticas. Este haz lleva asociada una longitud de onda del orden de décimas de Amstrong, que depende del voltaje de aceleración, que determina la resolución espacial alcanzable en las imágenes. La interacción del haz de electrones con una muestra de bajo espesor (de 0.1-0.5 micras) da lugar a electrones transmitidos dispersados y a interacciones con la materia que dan lugar a distintos fenómenos como; emisión de luz, electrones secundarios y de Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información de la muestra:

- a) Morfología: forma, dimensiones, y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra
- b) Cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc
- c) Composición: composición química de fases o mezclas de fases.

En microscopía electrónica de transmisión se emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

El equipo utilizado para el estudio de las muestras ha sido un microscopio electrónico JEOL 2100F Field Emission con filamento de W, que alcanza potenciales de aceleración de electrones de 200kV y que tiene acoplado un sistema de detección EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Para la preparación de la muestra para su análisis, se molutura una pequeña cantidad en un mortero de ágata y se dispersa en etanol aplicando ultrasonidos durante 10 minutos. Una gota de la emulsión obtenida se deposita sobre un soporte de Cu con una malla de carbón de 200 mesh y se deja secar al

aire. Estas rejillas preparadas se colocan en el portamuestras del microscopio y se someten al tratamiento de vacío preciso para poder operar con el equipo.

3.3.9. Desorción a temperatura programada (TPD)

La descomposición y desorción a temperatura programada en condiciones de vacío, es una técnica que se utiliza ampliamente para el análisis de los grupos superficiales [20,21]. El objetivo de la técnica es seguir la desorción de las especies presentes en una superficie, bien sean previamente quimisorbidas o bien que provengan de la descomposición de especies químicas térmicamente inestables. Para ello la muestra se somete a un programa de temperatura en alto vacío (10^{-6} Pa) al mismo tiempo que se analiza la fase gaseosa que se va produciendo. El equipo de trabajo consta de un horno programable, donde se sitúa la muestra dentro de un tubo de cuarzo, y de un detector conectado a la salida de dicho tubo con el que se analizan los gases producidos. En este caso, dicho detector es un espectrómetro de masas cuadrupolar. Dado que el equipo trabaja en condiciones de vacío, se puede considerar que no hay reacciones secundarias, y por lo tanto que los gases analizados en el espectrómetro de masas proceden sólo de la muestra

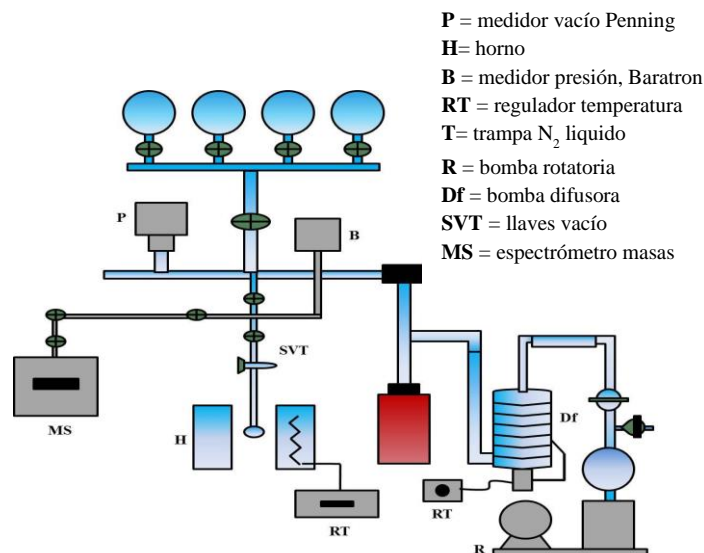


Fig. 6. Representación esquemática del equipo de desorción a temperatura programada.

Para realizar el experimento en el equipo esquematizado en la *Figura 6*, se dispone de un bulbo de cuarzo adaptado para conectarlo al equipo, en el cual se introducen aproximadamente 30 mg de muestra y se hace vacío durante 30 min para la desorción del agua fisisorbida. A continuación se procede a calentar la muestra a una velocidad constante de 8 °C/min hasta los 850 °C, analizando en continuo los compuestos que se desorben/descomponen mediante el espectrómetro de masas. El equipo empleado consiste en un horno con un controlador de temperatura electrónico, en el cual se sitúa el reactor de cuarzo, y que está conectado a un sistema de vacío y a su vez a un espectrómetro de masas cuadrupolar (modelo SRS RGA200), lo que permite la identificación en continuo de los gases desorbidos.

Dependiendo de la naturaleza de los grupos funcionales y de su fuerza de enlace con la superficie, así será la temperatura de desorción, es decir los grupos con mayor termoestabilidad tendrán unos picos de desorción a temperaturas más elevadas. También el número de picos para un mismo producto de desorción, indica la existencia de distintos tipos de grupos funcionales superficiales que conducen al mismo producto de desorción. Los factores que influyen en el perfil de un TPD se podrían resumir en: heterogeneidad de la superficie, readsorción, transferencia de materia, cinética de desorción, difusión y adsorción.

3.3.10. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

El amoníaco es una molécula básica fuerte, que puede emplearse como molécula sonda ya que puede adsorberse sobre la mayoría de los centros ácidos, proporcionando una medida de la acidez total de la muestra. La temperatura de desorción de amoníaco aporta información acerca de la fortaleza del centro ácido sobre el que está adsorbido. Mediante esta técnica no es posible diferenciar entre centros ácidos Lewis o Brönsted.

Las medidas de desorción a temperatura programada se realizaron en un Equipo de Determinación de Acidez ASAP 2010 Micromeritics dotado de un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra (~100 mg) se coloca en un reactor en el interior de un horno, e inicialmente se somete a un pretratamiento en He (30 mL/min) durante una hora a 250 °C. A continuación, se adsorbe el NH₃ sobre el catalizador haciendo pasar una corriente de 60 mL/min de NH₃/He (5% de NH₃) a 50 °C durante 30

minutos. Seguidamente se elimina el NH_3 remanente haciendo pasar He a la misma temperatura. Una vez eliminado el amoniaco no adsorbido se aumenta la temperatura hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en flujo de He ($50\text{ mL}/\text{min}$). Durante este calentamiento programado se desarrolla la desorción del NH_3 adsorbido en los centros ácidos del catalizador. La temperatura es controlada con un programador lineal que emplea un termopar tipo K situado en la pared y la temperatura de la muestra se mide con un termopar situado en el interior del reactor. El detector compara la diferencia de conductividades térmicas entre la corriente de análisis y la de referencia, relacionando esta medida con la desorción de NH_3 .

3.3.11. *Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)*

Esta técnica se emplea en materiales de difícil compactación y/o materiales opacos que no permiten el paso directo de la radiación. La muestra se coloca en un receptáculo dentro de un dispositivo o celda que permite la dosificación y circulación de gases a través de la muestra. Dispone de un sistema de cierre hermético con dos ventanas por donde entra y sale la radiación IR. La radiación incidente alcanza la muestra, donde se absorbe, se refracta y se refleja. La radiación difusa reflejada se dirige al detector del espectrómetro mediante un sistema complejo de espejos. Otra ventaja de esta disposición es que permite realizar estudios in situ mientras circula a través de la muestra una corriente gaseosa de interés catalítico. Por tanto, es una potente herramienta para estudiar intermedios de reacción y especies activas superficiales.

La espectroscopía por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS) fue aplicada in situ para llevar a cabo el estudio del comportamiento de los catalizadores en la adsorción de etanol. Los espectros DRIFTS se colectaron usando un espectrómetro VARIAN 670 equipado con un detector MCT y una celda de tratamiento Harrick. Antes de la adsorción del reactivo, las muestras fueron reducidas bajo un caudal de H_2 ($20\text{ mL}/\text{min}$) a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, y luego se enfriaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ en argon. A esta temperatura se obtiene el espectro de la muestra virgen. A continuación, se hizo pasar una corriente de $20\text{ mL}/\text{min}$ de etanol/ argon con una relación molar (2/18) por la celda DRIFT. La mezcla de reacción se ajusta con un saturador termostaticado a

25 °C y un medidor de flujo calibrado. La temperatura de la celda se elevó de 100 °C a 450 °C en varios pasos sucesivos, y en cada temperatura de reacción estabilizada se registraron los espectros. Todos los espectros medidos en la reflectancia se convirtieron posteriormente a través de la transformación vía Kubelka-Munk.

3.3.12. *Espectroscopía de estructura fina de absorción de Rayos X (XANES)*

La espectroscopía de absorción de radiación X se basa en la atenuación que sufre un haz monocromático de radiación X al pasar a través de un material. La relación entre la intensidad transmitida (I) y la radiación incidente (I_0) para un determinado valor de energía E se relaciona con el espesor d de la muestra según la ley de Lambert:

$$\left(\frac{I_0}{I}\right) = e^{-\mu(E)d} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde $\mu(E)$ representa el denominado coeficiente de absorción lineal. Dicho coeficiente varía con la energía del haz, de modo que a medida que aumenta el valor de E , $\mu(E)$ disminuye hasta alcanzar un valor umbral. Para valores de la energía superiores al mínimo de absorción de un elemento, ésta es lo suficientemente elevada como para excitar un electrón de la esfera interna, produciéndose un cambio brusco de absorción. Este aumento brusco de absorción se conoce como borde de absorción. Por encima de este punto $\mu(E)$ continúa decreciendo al aumentar la energía. Medidas precisas del coeficiente de absorción lineal indican que cuando el átomo absorbente no está aislado, sino que tiene otros vecinos en su entorno, se producen pequeñas oscilaciones en el continuo de $\mu(E)$ hasta por encima de 100 eV del borde de absorción.

La probabilidad de absorción de un fotón de rayos X por un electrón de un nivel profundo es una función de los estados inicial y final del electrón excitado. Mientras que el estado inicial es el del electrón en el nivel electrónico de la esfera interna del átomo absorbente, el estado final es más difícil de describir. La absorción de radiación X genera un fotoelectrón que se puede considerar como una onda esférica que se origina desde el átomo absorbente y que es posteriormente retrodifundida por los átomos vecinos. De este modo, el estado final resulta de la superposición de las ondas originales y de las retrodifundidas, dando lugar a interferencias constructivas y destructivas que se manifiestan en las oscilaciones que muestra el coeficiente de absorción. Estas oscilaciones dependen esencialmente de tres factores: de la distancia del átomo central a

sus vecinos (r_j), del número de átomos vecinos, (N) y del tipo de retrodifusión de los átomos (j). De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el análisis de la dependencia del coeficiente de absorción de rayos X con la energía (estructura fina) permite obtener información acerca del entorno de los elementos absorbentes.

Dado que las posiciones energéticas de los bordes K y L dependen de cada elemento, la elección adecuada de la energía de la radiación X incidente permite excitar exclusivamente un tipo de elemento. El borde de absorción más conveniente es el borde K, que se produce por la excitación de un electrón 1s. La posición del borde de absorción está relacionada con el número atómico efectivo del elemento y, por tanto, con el estado de oxidación. El rango de energía próximo al borde de absorción de un elemento constituye la denominada región cercana al borde de absorción de rayos X o región XANES (X-Ray Adsorption Near Edge Structure), o también llamada estructura fina de adsorción de rayos X en la región cercana al borde o NEXAFS (Near Edge X-Ray Adsorption Fine Structure).

La región XANES de un espectro de absorción de rayos X puede considerarse como la combinación de dos contribuciones. La primera de ellas, por debajo del borde de absorción, se debe a transiciones de electrones 1s a estados de valencia desocupados. El perfil del coeficiente de absorción, en esta zona, viene determinado por el grado de llenado de los orbitales y por el grado de hibridación de dichos orbitales, de los cuales dependerá finalmente la probabilidad de la transición correspondiente. La segunda contribución se debe a modulaciones producidas como consecuencia de la difusión múltiple del fotoelectrón emitido. El perfil del coeficiente de absorción en esta zona, viene determinado por los ángulos y longitudes de enlace del centro absorbente. Por lo general, esta región puede definirse en la zona de energía comprendida entre el borde de absorción y una energía crítica E_c , tal que la longitud de onda del fotoelectrón de Energía $E - E_0$, típicamente 30 eV, sea igual a la distancia interatómica.

Las características de la región XANES por encima de E_0 suelen utilizarse como la huella característica de determinadas estructuras de cada elemento, resonancias que dependen de un valor $1/r^2$ de la distancia de enlace al centro de absorción y de su

geometría. El hecho de que esta técnica requiera el empleo de radiación intensa y altamente colimada, hace que sea un sincrotrón la fuente más extensamente empleada.

Para la realización de experimentos XANES se tuvo acceso a las instalaciones del “ALBA Synchrotron facility”, Cerdanyola del Vallés, Barcelona (España). La *Figura 7* muestra una vista aérea de las instalaciones. El Sincrotrón es una gran instalación que produce luz con unas propiedades extraordinarias. Se basa en un acelerador circular de partículas cargadas, generalmente electrones. Esencialmente el Sincrotrón está formado por un complejo de tres aceleradores. El preinyector o acelerador lineal, de 16 metros de longitud, es donde se producen los electrones y se aceleran hasta 100 MeV. A continuación un anillo de propulsión, de 249.6 m de circunferencia, donde los electrones son acelerados hasta 3,0 GeV. El tercer acelerador, denominado también anillo de almacenaje, donde los electrones se almacenan y emiten la radiación sincrotrón que se envía a las diferentes líneas de luz, constituye una circunferencia de 268.8 m. Este está equipado con 64 salidas del haz de radiación distribuidas a su alrededor, que dan acceso a las distintas líneas del haz donde se instalan los equipos y montajes adecuados a cada tipo de estudio.



Fig. 7. Vista aérea de las instalaciones del Alba (Cerdanyola del Vallés), Barcelona

La luz sincrotrón tiene un rango espectral tremendamente amplio. Cubre continuamente el rango que va del infrarrojo a los rayos X más energéticos. Otra propiedad única de la luz sincrotrón es su alta intensidad y brillo. Esta alta densidad de energía permite realizar experimentos en tiempos muy cortos, con una extraordinaria

relación señal/ruido y con una alta resolución de energía. Por último, el pequeño diámetro del haz de luz, junto con su pequeña divergencia, que permite mantener el haz con un tamaño menor de 1mm^2 a varias decenas de metros de distancia, hacen posible disminuir el error al seleccionar una determinada energía de fotón, es decir, permiten aumentar la resolución en energía.

Los espectros XANES se registraron en la línea CLAESS del sincrotrón ALBA. Estos se llevaron a cabo en modo transmisión haciendo un seguimiento del borde de absorción K del Ru (22117 eV), empleando un policromador de Si y un detector de 14 bits Frelon. La escala de energía fue calibrada al comienzo de cada experimento empleando una referencia de RuO_2 puro. La muestra, en forma de pastilla y con un peso aproximado de 15 mg, se colocó en el interior de la cámara catalítica con atmósfera y temperatura controladas. Se alimentó una mezcla de 100mL/min de 20% H_2 en helio y la temperatura se elevó desde temperatura ambiente hasta 400 °C a una velocidad de 5 °C/min. Se recogieron espectros XANES cada 15 °C o 3 min.

Las series de espectros obtenidos se analizaron utilizando un método estadístico de análisis factorial. Este análisis asume que la absorbancia de un conjunto de espectros puede ser modelizada matemáticamente como la suma lineal de las componentes individuales o factores, que corresponden a cada una de las especies presentes en la muestra más el ruido. Para determinar el número de componentes se realiza un F-test de la varianza asociada a cada factor y la varianza suma asociada al conjunto de los factores de ruido. Un factor es aceptado como especie real o pura, cuando el nivel de significación del F-test expresado en tanto por ciento es menor que un nivel test referencia del 5%. Una vez que el número de componentes individuales está fijado, los espectros XANES correspondientes a las especies individuales de los materiales y sus perfiles de concentración se generan por una rotación ortogonal (rotación varimax), que aproximaría los factores con los perfiles de concentración desconocidos a los reales, seguidos de un análisis de transformación factorial iterativo [22].

3.4. Medidas de actividad catalítica en la descomposición del bioetanol.

3.4.1. Equipo de reacción.

La reacción se llevó a cabo en un equipo automatizado Microactivity de PID *Eng&Tech*. El equipo permite la regulación y el control de todos los parámetros de reacción: caudal de gases, temperatura y presión. Estos parámetros están centralizados en un autómata que envía la señal a un ordenador en el que el software (*Adkir*) se encarga del control de la reacción (*Figura 8*). El reactor es de lecho fijo, de cuarzo y con unas dimensiones de 0,95 cm de diámetro interno y 50 cm de longitud. El lecho catalítico se sostiene en el centro del reactor mediante dos tapones de lana de vidrio situados en ambos extremos. El reactor se sitúa en el interior de un horno eléctrico cilíndrico vertical de 40 mm de diámetro interno cuya temperatura se controla mediante un termopar de tipo K, ubicado en el centro del lecho catalítico. El conjunto se sitúa en una caja caliente que permite mantener la temperatura del sistema, con el objetivo de evitar una posible condensación de vapores. De igual forma todas las líneas a la salida del reactor están calefactadas a ~ 120 °C. La presión del sistema se regula mediante una válvula (P_1) situada a la salida del reactor, y ésta se mantiene en 1 atm. Como puede verse en la *Figura 9*, en la entrada del reactor hay una válvula de seis vías que regula el paso de gas, bien por el reactor (reactivos sin reaccionar y productos), o bien sin pasar por el reactor (modo by-pass). La alimentación de gases de reacción se da por la parte superior del reactor en flujo descendente, atravesando el lecho catalítico y se descarga por la parte inferior del mismo. Los gases provienen de líneas de flujo procedentes de botellas independientes, y sus caudales son regulados mediante controladores de flujo másico (MFC Bronkhorst High-tech B.V.), capaces de medir hasta 100 mL/min de gas. Los experimentos se realizaron en flujo continuo ajustando, en cada caso, el caudal gaseoso requerido.

El gas de salida se dirige mediante una tubería de acero inoxidable calefactada al cromatógrafo de gases modelo Varian CP-3800. Los productos se analizan periódicamente cada 20 min. El cromatógrafo está equipado con una columna Porapak Q 80/100 (4 m x 1/8") y con He como gas portador, un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector por ionización de llama (FID) situados en línea. Las

señales de los respectivos detectores se recogen en un sistema informático. No obstante, para la determinación de los productos de reacción sólo fue necesario el FID. La temperatura de columna elegida para llevar a cabo los experimentos fue de 200 °C. Los tiempos de retención tanto del etanol como de los productos se determinaron usando mezclas patrones, y los factores de respuesta de los diferentes compuestos se obtuvieron de bibliografía [23] en unos casos, y en otros, se determinaron experimentalmente.



Fig. 8. Equipo automatizado Microactivity de PID Eng&Tech

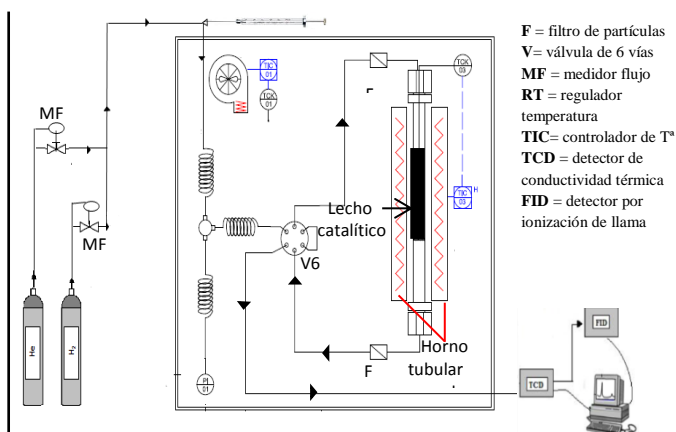


Fig. 9. Esquema del equipo de reacción

3.4.2. Procedimiento experimental

Todos los ensayos se llevaron a cabo a presión atmosférica. El reactivo utilizado es etanol (99,5%, Panreac), y es inyectado al equipo mediante un sistema de inyección automática (Kd Scientific, model 100), empleando una microjeringa de 2500 μL de capacidad, con una velocidad de flujo de 15 $\mu\text{L}/\text{min}$. Previamente a su entrada en el reactor, el etanol es evaporado en un caudal de helio de 20 mL/min , y el flujo resultante es alimentado al reactor. Los catalizadores empleados en los experimentos catalíticos se pastillaron y se tamizaron con un tamaño de grano de 0,5-0,9 mm. Para mejorar el paso de los gases por el seno del lecho catalítico e incrementar la homogeneidad longitudinal y radial de temperaturas, la masa de catalizador deseada en cada caso se diluyó en bolitas de vidrio hasta alcanzar una longitud de lecho catalítico de 4,5 cm (5 veces el diámetro interno del reactor), con el objetivo de trabajar en condiciones de flujo turbulento. La actividad de los catalizadores fue estudiada a varias temperaturas, con el

fin de estudiar el efecto de la temperatura en la reacción y a una sola temperatura durante varias horas para estudiar la estabilidad de los mismos. Antes de llevar a cabo el estudio con los catalizadores sintetizados, se realizaron experimentos en blanco con bolas de vidrio para comprobar la ausencia de actividad en las condiciones utilizadas en este estudio.

3.4.3. *Expresión de resultados*

Tras llevar a cabo el trabajo experimental y haber realizado el análisis de productos, se determinaron una serie de parámetros que caracterizan el comportamiento del catalizador. Primeramente, se calculó el porcentaje de conversión de etanol, X_{EtOH} (%), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$X_{EtOH} (\%) = \frac{(n^{\circ} \text{ moles de etanol})_{\text{entrada}} - (n^{\circ} \text{ moles de etanol})_{\text{salida}}}{(n^{\circ} \text{ moles de etanol})_{\text{entrada}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

El porcentaje de selectividad a los diferentes productos, S_i (%), se calculó en base a los átomos de carbono del dicho producto:

$$S_i (\%) = \frac{m_i \cdot n_i}{\sum m_i \cdot n_i} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde:

m_i : es el número de átomos del producto i ;

n_i : el número de moles obtenidos de dicho producto

La actividad del catalizador para la conversión de etanol se calculó de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{Actividad} = \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{s}} \right) = \frac{X_{\text{etanol}} (\%) \cdot Q_{EtOH} \frac{\mu\text{mol}}{\text{s}}}{m_{\text{cat}} (\text{g})} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde Q_{EtOH} representa el caudal molar de etanol alimentado al reactor y m_{cat} la masa del catalizador.

La actividad específica del catalizador se calcula según la siguiente fórmula:

$$\text{Actividad} = \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right) = \frac{X_{\text{etanol}}(\%) \cdot Q_{\text{EtOH}} \frac{\mu\text{mol}}{\text{s}}}{S_{\text{BET}} \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \cdot m_{\text{cat}} (\text{g})} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Cuando los catalizadores tienen diferente contenido metálico y distinta dispersión, y por tanto, distinto número de centros activos, interesa conocer la actividad específica promedio de cada centro activo superficial (o átomo metálico expuesto). Se requiere por tanto para el cálculo de la magnitud intensidad, conocida como “*turnover frequency*” (TOF), la determinación previa del número de átomos metálicos superficiales. Dicha cantidad se obtiene de las medidas de quimisorción de moléculas sonda específica. En resumen el cálculo del TOF viene definido por la siguiente expresión:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Actividad} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}\right)}{\mu\text{mol CO quimisorbido} / \text{g}_{\text{cat}}} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

3.4.4. Otras consideraciones experimentales

Los experimentos de reacción llevados a cabo en un lecho fijo, están compuestos por el catalizador y un material inerte (bolas de vidrio). En un reactor de lecho fijo, los flujos locales alrededor de los granos de catalizador y junto a las paredes del reactor pueden causar una desviación del flujo pistón ideal. Un criterio aceptado para despreciar el efecto de la dispersión axial viene dado por la expresión:

$$\frac{L_{\text{LC}}}{d_g} > 50 \quad \text{Ecuación 3.8}$$

donde:

L_{LC} : es la longitud del lecho catalítico (45 mm).

d_g : es el diámetro de grano (0,5-0,9 mm).

En las condiciones experimentales empleadas, el resultado de este cociente varía entre 90 y 50, por lo que se cumple el criterio anterior. Por otro lado, las paredes del reactor pueden ser también la causa de una desviación del flujo de pistón. El diámetro mínimo del reactor viene dado por:

$$\frac{d_r}{d_g} > 10 \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde:

d_r : es el diámetro del reactor (9 mm)

d_g : es el diámetro de grano (0.5-0.9 mm)

En este caso, d_r/d_g varía entre 19 y 10; por lo que no hay efecto del reactor.

3.5. Bibliografía

- [1] www.nanocyl.com
- [2] P. Sampedro-Tejedor, A. Maroto-Valiente, D.M. Nevskaia, V. Muñoz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruíz, *Diamond Relat. Mater.*, 2007, 16, 542-549.
- [3] M. Soria-Sanchez, A. Maroto-Valiente, J. Alvarez-Rodriguez, V. Muñoz Andres, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *App. Catal., B*, 2011, 104, 101-109.
- [4] www.timcal.com
- [5] M. Soria-Sánchez, A. Maroto-Valiente, A. Guerrero-Ruíz, D.M. Nevskaia, J. *Colloid Interface Sci.*, 2010, 343, 194-199.
- [6] D.M. Nevskaia, E. Castillejos-López, A. Guerrero-Ruíz, V. Muñoz, *Carbon*, 2004, 42, 653-665.
- [7] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali, *Energy Fuels*, 2006, 20, 1727-1737.
- [8] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, *Biosci., Biotechnol., Biochem.*, 2001, 92, 405-416.
- [10] D.J. Ostgard, L. Kustov, K.R. Poepelmeier, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, 1992, 133, 342-357.

- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319
- [12] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am.Chem.Soc.*, 1951, 73, 373-380.
- [13] F. Rodríguez-Reinoso, *Materiales en Adsorción y Catálisis*, 2010, 0, 5-15.
- [14] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry* New York, 1996.
- [15] P. Arnoldy, J. A. Moulijn, *J. Catal.*, 1985, 93, 38-54.
- [16] C.H. Yang, J.G. Goodwin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1982, 20, 13-22.
- [17] J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, 1975, 295-297.
- [18] K. Siegbahn, *Science*, 1981, 217, 111-121.
- [19] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, McGrawHill, 2000.
- [20] J.B. Donnet, *Carbon*, 1968, 6, 161-176.
- [21] D.M. Nevskaiia, A. Santianes, V. Muñoz, A. Guerrero-Ruíz, *Carbon*, 1999, 37, 1065-1074.
- [22] C. Márquez, I. Rodríguez - Ramos, A. Guerrero-Ruiz, G.L. Haller, M. Fernández-García, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 2905-2914.
- [23] M. A. Vannice, *J. Catal.*, 1967, 37, 68-77.



Capítulo 4

Dehidratación del Bioetanol

En este capítulo se lleva a cabo la síntesis y caracterización de catalizadores con propiedades ácidas para su aplicación en la reacción de deshidratación del bioetanol.

Publicación I. Transformación del bioetanol sobre sitios superficiales ácidos generados sobre nanofibras y nanotubos de carbón.

Publicación II. Estudio comparativo de tres heteropoliácidos soportados sobre materiales de carbón como catalizadores para la producción de etileno a partir del bioetanol.

Contenido del capítulo

4.1.	Resumen de los artículos relativos a la deshidratación del bioetanol.....	91
4.2.	Bioethanol Transformations Over Active Surface Sites Generated on Carbon Nanotubes or Carbon Nanofibers Materials	99
4.2.1.	<i>Introduction</i>	100
4.2.2.	<i>Experimental</i>	102
4.2.2.1.	<i>Materials</i>	102
4.2.2.2.	<i>Sulfonation of carbon materials</i>	102
4.2.3.	<i>Samples characterization</i>	102
4.2.4.	<i>Ethanol decomposition</i>	103
4.2.5.	<i>Results and discussion</i>	104
4.2.5.1.	<i>Quantification of functional groups on the nanomaterials surface</i>	104
4.2.5.2.	<i>Catalytic activity</i>	106
4.2.6.	<i>Conclusions</i>	110
4.2.7.	<i>References</i>	111
4.3.	Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol.....	119
4.3.1.	<i>Introduction</i>	120
4.3.2.	<i>Experimental</i>	122
4.3.2.1.	<i>Catalyst preparation</i>	122
4.3.3.	<i>Catalyst characterization</i>	122
4.3.4.	<i>Catalytic tests</i>	123
4.3.5.	<i>Results and discussion</i>	124
4.3.5.1.	<i>Catalysts characterization</i>	124
4.3.5.1.1.	<i>Physicochemical properties catalysts</i>	124
4.3.5.1.2.	<i>Thermal gravimetric analysis</i>	126
4.3.5.1.3.	<i>Acidic properties of catalysts</i>	128
4.3.5.2.	<i>Catalysis tests</i>	130
4.3.5.2.1.	<i>Dehydration of 2-propanol</i>	130

4.3.5.2.2.	<i>Support effect on the supported heteropolyacids catalytic properties for ethano.....</i>	131
4.3.5.2.3.	<i>Stability in reaction and effect of co-feeding water</i>	134
4.3.6.	<i>Conclusions</i>	138
4.3.7.	<i>References</i>	139

4.1. Resumen de los artículos relativos a la deshidratación del bioetanol

Como se indicó en el capítulo de introducción, el rápido agotamiento de las reservas de petróleo y los problemas de calentamiento global, hacen necesario el desarrollo de nuevas materias primas como alternativa al petróleo y sus derivados. El bioetanol está considerado, además de cómo un producto energético, como una materia prima muy atractiva y prometedora en el desarrollo de nuevas vías para la obtención de productos químicos.

Por otra parte, el etileno es el componente principal en la mayoría de los plásticos, por lo que es económicamente valioso. Se produce principalmente por craqueo con vapor de hidrocarburos, pero puede, alternativamente, producirse por deshidratación del bioetanol en presencia de catalizadores ácidos, eliminando así la dependencia que se tiene de la industria petroquímica. Como producto secundario en esta reacción se produce dietil-eter, el cual también tiene un extendido uso industrial. Por lo tanto, hay un gran interés en desarrollar nuevos catalizadores heterogéneos ácidos, así como nuevas tecnologías en ingeniería, para llevar a cabo este proceso de transformación directa del bioetanol en etileno. Además se deberán cumplir los requisitos de ahorro energético y de eficiencia medioambiental. Investigaciones previas han estudiado la γ -alúmina como catalizador para este proceso, pero se requiere una temperatura de reacción relativamente alta (>450 °C) y algunos de los subproductos obtenidos son desfavorables. La zeolita HZSM5 es el foco de la investigación actual en la deshidratación catalítica del bioetanol, ya que presenta unos resultados catalíticos favorables a temperaturas de reacción relativamente bajas (200-300 °C). Sin embargo, se desactiva fácilmente por la formación de coque, presentando una baja estabilidad. Además, su coste es alto y su proceso de preparación es complejo.

En este capítulo de la memoria se describe la síntesis de unos nuevos catalizadores heterogéneos con propiedades ácidas basados en diferentes materiales carbonosos. Dichos catalizadores pretenden tener la acidez necesaria para transformar el bioetanol en etileno. En primer lugar, cuatro tipos de nanomateriales de carbono se han modificado con ácido sulfúrico fumante, con el fin de incorporar grupos sulfónicos, que aportarán la acidez al sistema y favorecerán la reacción de deshidratación del bioetanol. En el otro tipo de catalizadores heterogéneos ácidos sintetizados, la fase activa se generó a partir de heteropoliácidos comerciales con estructura tipo Keggin llamados: (ácido tungstenofosfórico

(TPA), ácido silicotúngstico (STA) y ácido fosfomolibdico (PMA)). Estos heteropoliácidos fueron soportados sobre dos materiales carbonosos, carbón activado microporoso y grafito de alta superficie mesoporoso.

La actividad catalítica tanto de los soportes, como de los materiales carbonosos modificados, fue evaluada en la reacción de descomposición del bioetanol en fase gas en un intervalo de temperatura entre 200-500 °C, a presión atmosférica, usando un reactor de lecho fijo. Además, para entender las diferencias encontradas en los resultados catalíticos (actividad, selectividad y estabilidad), los catalizadores fueron caracterizados mediante termogravimetría, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de Rayos X (DRX), adsorción de N₂ (S_{BET}), y desorción a temperatura programada (TPD). De cara a comprender los mecanismos de reacción sobre los distintos catalizadores, la caracterización se completó con el estudio de la acidez superficial mediante desorción a temperatura programada de NH₃ preadsorbido, y en algún caso usando el test catalítico de descomposición del isopropanol.

La modificación de la naturaleza química superficial de los materiales carbonosos, mediante la introducción de grupos ácidos sulfónicos, favorece la selectividad hacia productos de deshidratación para temperaturas entre 200-300 °C, siendo los dos principales productos etileno y DEE. A temperaturas por encima de 300 °C, predomina la reacción de deshidrogenación con la formación de acetaldehído, esto se debe a la desaparición de los centros ácidos activos, y a la presencia de nuevos sitios básicos superficiales generados al descomponerse los grupos sulfónicos. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por XPS, donde el contenido de azufre disminuye considerablemente para las muestras analizadas después de reacción; confirmándose que las especies ácidas introducidas no son lo suficientemente estables en las condiciones de reacción.

La incorporación de heteropoliácidos en los soportes carbonosos constituye una alternativa para la reacción de deshidratación, obteniéndose notables rendimientos catalíticos a temperaturas de reacción relativamente bajas. Estos catalizadores exhiben una elevada acidez superficial y una alta estabilidad térmica, manteniéndose estables las estructuras cristalinas observadas por DRX, después de tratamientos térmicos. Además, a pesar de la previsible sensibilidad a la presencia de agua de los heteropoliácidos, estos sistemas han mostrado ser estables con una mezcla de etanol + agua (10%) en las condiciones de reacción.

Por consiguiente estos nuevos catalizadores pueden considerarse como candidatos muy prometedores para la producción de compuestos petroquímicos a partir del bioetanol.

Los resultados obtenidos se presentan en los apartados 4.2 y 4.3, mediante las publicaciones I y II.

- (I) M. Almohalla, M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, A. Maroto-Valiente, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. Bioethanol transformations over active surface sites generated on carbon nanotubes or carbon nanofibers materials. *The Open Catalysis Journal*, 2015, 7, 1-7.
- (II) M. Almohalla, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero Ruiz. Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol. *Catalysis Science & Technology*. Enviada.

Publicación I

***Bioethanol Transformations Over Active Surface Sites Generated on Carbon
Nanotubes or Carbon Nanofibers Materials***

Autores: M. Almohalla¹, M.V. Morales¹, E. Asedegbega-Nieto¹, A. Maroto-Valiente¹,
B. Bachiller-Baeza², I. Rodríguez-Ramos², A. Guerrero-Ruiz¹.

Publicado en:

The Open Catalysis Journal

Volúmen: 7

Páginas: 1-7

Año: 2015



Bioethanol Transformations Over Active Surface Sites Generated on Carbon Nanotubes or Carbon Nanofibers Materials

M. Almohalla¹, M.V. Morales¹, E. Asedegbega-Nieto¹, A. Maroto-Valiente¹, B. Bachiller-Baeza², I. Rodriguez-Ramos² and A. Guerrero-Ruiz^{*,1}

¹Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Madrid, Spain

²Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus Cantoblanco Madrid, Spain

Abstract: Catalytic bioethanol transformations over carbon nanomaterials (nanofibers and nanotubes) have been evaluated at atmospheric pressure and in the temperature range of 473-773 K. The pristine carbon materials were compared with these samples after surface modification by introducing sulfonic groups. The specific activity for ethanol dehydrogenation, yielding acetaldehyde, increases with the surface graphitization degree for these materials. This suggests that some basic sites can be related with specific surface graphitic structures or with the conjugated basic sites produced after removing acidic oxygen surface groups. Concerning the dehydration reaction over sulfonated samples, it is observed that catalytic activities are related with the amount of incorporated sulfur species, as detected by the evolution of SO₂ in the Temperature programmed Desorption (TPD) as well as by the analysis of sulfur by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

Keywords: Acid-basic properties, bioethanol, carbon nanomaterials, dehydration catalysts, dehydrogenation.

1. INTRODUCTION

The utilization of biomass for the production of fuels and chemicals is currently an area of great activity because of the recognition that fossil fuels are a finite resource and because of the imminent threat of global warming from the release of carbon dioxide [1-6]. Among the major products of biomass conversion is ethanol, a commodity chemically derived from the fermentation of sugarcane or energy-rich crops such as corn [7, 8]. Although ethanol is produced in large quantities as a substitute or supplement for fuels derived from crude oil, it is currently unlikely to replace much less expensive chemical feedstocks derived from petroleum or natural gas such as ethylene. Nevertheless, in a future with limited hydrocarbon supplies, there may be a role for ethanol as a primary feedstock [9] as recently demonstrated by the start-up of a 200,000 metric ton ethylene from ethanol plant in Brazil [10], and for this reason, research in ethanol conversion is warranted. It is also of interest to study ethanol for fundamental reasons. First, it is one of the simplest oxygenated compounds, and its deoxygenation can provide insights into oxygen removal from more complicated molecules. Second, it can react to produce different products and for this reason can be used as a probe to relate the reaction pathway to the properties of the catalysts, in particular their acid/base properties.

The more feasible transformations of ethanol by heterogeneous catalysts are those yielding ethylene or

acetaldehyde. In the first case ethanol is transformed by dehydration over acid surface sites [11-13], while acetaldehyde is obtained by dehydrogenation over basic sites [14, 15].

As it is known, carbon materials catalyze dehydration and/or dehydrogenation of aliphatic alcohols [16-20]. The decomposition of ethanol on solid catalysts typically occurs through competing reactions [8, 10, 21]: (1) intermolecular dehydration, which gives diethyl ether (DEE) and water; (2) intramolecular dehydration, which yields ethylene and water; (3) dehydrogenation, which produces acetaldehyde and hydrogen; and (4) total decomposition into CO, H₂, CH₄, C, and O [7]. The acidity and basicity of the solid catalysts are important factors that influence their activity and selectivity.

An important pathway for ethanol conversion is dehydration to ethylene. Previous studies reported that HZSM-5 zeolite with strong Brønsted acid sites was an effective catalyst for this transformation [22]. However, deactivation due to coke formation on its surface led to decreasing activity and selectivity towards ethylene [23] and therefore made the process unsuitable for industrial applications [24]. Phillips and Datta [25] investigated the production of ethylene from hydrous ethanol over HZSM-5 under mild conditions and demonstrated that strong Brønsted acid sites led to rapid catalyst deactivation in the initial stages through the oligomerization of ethylene and the formation of carbonaceous species. However, moderating the acidity could reduce coke formation and enhance the steady-state catalytic activity of HZSM-5. Another important pathway for ethanol decomposition is dehydrogenation to acetaldehyde and hydrogen, which is favored on basic [26] or metallic catalysts [27]. Chang *et al.* reported that copper

*Address correspondence to this author at the Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Madrid, Spain; Tel: 34913987344; Fax: 34913986697; E-mail: aguerrero@ccia.uned.es

4.2. Bioethanol Transformations Over Active Surface Sites Generated on Carbon Nanotubes or Carbon Nanofibers Materials

M. Almohalla¹, M.V. Morales¹, E. Asedegbega-Nieto¹, A. Maroto-Valiente¹, B. Bachiller-Baeza², I. Rodríguez-Ramos², A. Guerrero-Ruiz¹.

¹ *Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Madrid, Spain*

² *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus Cantoblanco Madrid, Spain*

Keywords: dehydration catalysts, dehydrogenation, acid-basic properties, bioethanol, carbon nanomaterials.

Catalytic bioethanol transformations over carbon nanomaterials (nanofibers and nanotubes) have been evaluated at atmospheric pressure and in the temperature range of 473-773 K. The pristine carbon materials were compared with these samples after surface modification by introducing sulfonic groups. The specific activity for ethanol dehydrogenation, yielding acetaldehyde, increases with the surface graphitization degree for these materials. This suggests that some basic sites can be related with specific surface graphitic structures or with the conjugated basic sites produced after removing acidic oxygen surface groups. Concerning the dehydration reaction over sulfonated samples, it is observed that catalytic activities are related with the amount of incorporated sulfur species, as detected by the evolution of SO₂ in the Temperature programmed Desorption (TPD) as well as by the analysis of sulfur by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

4.2.1. Introduction

The utilization of biomass for the production of fuels and chemicals is currently an area of great activity because of the recognition that fossil fuels are a finite resource and because of the imminent threat of global warming from the release of carbon dioxide [1-6]. Among the major products of biomass conversion is ethanol, a commodity chemically derived from the fermentation of sugarcane or energy-rich crops such as corn [7,8]. Although ethanol is produced in large quantities as a substitute or supplement for fuels derived from crude oil, it is currently unlikely to replace much less expensive chemical feedstocks derived from petroleum or natural gas such as ethylene. Nevertheless, in a future with limited hydrocarbon supplies, there may be a role for ethanol as a primary feedstock [9] as recently demonstrated by the start-up of a 200,000 metric ton ethylene from ethanol plant in Brazil [10], and for this reason, research in ethanol conversion is warranted. It is also of interest to study ethanol for fundamental reasons. First, it is one of the simplest oxygenated compounds, and its deoxygenation can provide insights into oxygen removal from more complicated molecules. Second, it can react to produce different products and for this reason can be used as a probe to relate the reaction pathway to the properties of the catalysts, in particular their acid/base properties.

The more feasible transformations of ethanol by heterogeneous catalysts are those yielding ethylene or acetaldehyde. In the first case ethanol is transformed by dehydration over acid surface sites [11-13], while acetaldehyde is obtained by dehydrogenation over basic sites [14,15].

As it is known, carbon materials catalyze dehydration and/or dehydrogenation of aliphatic alcohols [16-20]. The decomposition of ethanol on solid catalysts typically occurs through competing reactions [8,10,21]: (1) intermolecular dehydration, which gives diethyl ether (DEE) and water; (2) intramolecular dehydration, which yields ethylene and water; (3) dehydrogenation, which produces acetaldehyde and hydrogen; and (4) total decomposition into CO, H₂, CH₄, C, and O [7]. The acidity and basicity of the solid catalysts are important factors that influence their activity and selectivity.

An important pathway for ethanol conversion is dehydration to ethylene. Previous studies reported that HZSM-5 zeolite with strong Brönsted acid sites was an effective catalyst for this transformation [22]. However, deactivation due to coke formation on its surface led to decreasing activity and selectivity towards ethylene [23] and therefore made the process unsuitable for industrial applications [24]. Phillips and Datta [25] investigated the production of ethylene from hydrous ethanol over HZSM-5 under mild conditions and demonstrated that strong Brönsted acid sites led to rapid catalyst deactivation in the initial stages through the oligomerization of ethylene and the formation of carbonaceous species. However, moderating the acidity could reduce coke formation and enhance the steady-state catalytic activity of HZSM-5. Another important pathway for ethanol decomposition is dehydrogenation to acetaldehyde and hydrogen, which is favored on basic [26] or metallic catalysts [27]. Chang et al. reported that copper catalysts supported on rice husk ash displayed high catalytic activity and selectivity towards dehydrogenation products [27]. Much attention has been focused on preparing bifunctional catalysts with both acidic and basic sites in order to promote both dehydrogenation and dehydration reactions [28-31]. Less effort has been focused on the study of ethanol dehydration over carbon based catalysts, including nanocarbons (nanotubes, nanofibers, etc). The few papers studying carbon catalysts employ additional surface treatments with different oxidants, such as $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [32] y HNO_3 [33], to generate acid surface groups, as carboxyl acid groups, of low to moderate thermal stability.

The objective of this work is to study the preparation of modified carbon nanomaterials with different surface chemical properties and to analyze their catalytic behavior in the decomposition of ethanol. We find catalytic performance, mainly ascribable to basic surface sites, for 4 carbon catalytic materials. These are: two commercial nanofibers from Pyrograph products Inc (with different degree of surface graphitization) and two multiwall carbon nanotubes, one of them provided by Nanocyl and the other lab prepared-treated. These four carbon materials were also further treated with fuming sulfuric acid, in order to incorporate sulfonic groups, and the resulting acid catalyst samples were tested in the dehydration of bioethanol taking advantage of their acidic properties.

4.2.2. Experimental

4.2.2.1. Materials

Commercial Carbon nanofibers, Pyrograph III PR24-HHT (CNFs-HHT $S_{\text{BET}} = 32 \text{ m}^2/\text{g}$), provided by Applied Sciences Inc., were originally treated at high temperature ($\sim 3273 \text{ K}$). These fibers possess a stacked-cup morphology with a hollow core through the length of the fiber and also present a jagged outer surface with “round heads” or “loop” structures which connect several layers [34, 35]. Commercial carbon nanofibers Pyrograph III, PR24-PS (CNFs-PS $S_{\text{BET}} = 36 \text{ m}^2/\text{g}$), are pyrolytically stripped carbon fiber at 1373 K , and therefore, less graphitized than CNF-HHT. Multiwall carbon nanotubes, (MWCNTs $S_{\text{BET}}=84\text{m}^2/\text{g}$) synthesized by the floating catalyst method [36], and subsequently treated with concentrated HNO_3 (65%) (MWCNTs-ox, $S_{\text{BET}} = 96$) as described elsewhere [37]. Commercial multiwall carbon nanotubes (CNTs-Nanocyl, $S_{\text{BET}} = 360 \text{ m}^2/\text{g}$) were provided by Nanocyl™ 3100 Series, 95% purity.

4.2.2.2. Sulfonation of carbon materials

Aliquots of 3g of carbon nanomaterials were immersed in 150 mL of fuming sulfuric acid (15 wt % SO_3) at 353 K under a nitrogen gas atmosphere for 7 h. After the treatment, the suspension was washed with deionized water to remove any excess sulfuric acid in the carbon nanomaterial, filtered and dried at 393 K .

4.2.3. Samples characterization

The nature and relative concentrations of sulfonic groups were evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). X-ray photoelectron spectra were recorded with an Omicron spectrometer equipped with an EA-125 hemispherical electron multichannel analyzer and an unmonochromatized $\text{Mg K}\alpha$ X-ray source having radiation energy of 1253.6 eV at 150 W and a pass energy of 50 eV . The samples (0.2 mg) were slightly pressed into small pellets of 15 mm diameter and then mounted on the sample holder. Every sample was introduced into the chamber where they were degassed for 6–8 h, in order to achieve a dynamic vacuum below 10^{-8} Pa prior to

analysis. Spectra were analyzed with CasaXPS software and RSF database by fitting after Shirley background correction.

The chemical nature of these functional groups was also evaluated by temperature programmed desorption. These experiments (TPD–MS) were performed under vacuum, in a conventional volumetric apparatus connected to a SRS RGA-200 mass spectrometer. The sample was evacuated for 30 min at room temperature and then ramped to 1023 K at a 10 K/min rate.

Specific surface areas were calculated using the BET method from nitrogen adsorption isotherms, recorded at the temperature of liquid nitrogen on a Micromeritics ASAP 2010 apparatus.

Elemental chemical analysis of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur was carried out in a LECO CHNS-932 instrument.

4.2.4. Ethanol decomposition

The catalytic activity of the carbon nanomaterials was studied in the decomposition of ethanol in gas phase at atmospheric pressure (PID Microactivity) in a fixed bed microreactor (i.d. 0.9 mm). In a typical experiment 200 mg of catalysts (0.5–0.9 mm) were dispersed in solid-glass beads, in order to increase the bed length and avoid local heating. Ethanol was charged through a micro pump, using helium as carrier gas and working at atmospheric pressure. The total flow rate of the vapor stream was kept constant at 20.66 mL/min. To avoid the condensation of any reactant or product, all the pipelines were heated up to 423 K. The compositions of the reactor effluent streams were analyzed using a gas chromatograph (Varian CP-3800) equipped with a Porapak Q column and an FID detector. Blank experiments were done to verify the absence of catalytic activity, in the conditions used in this study, either with the empty reactor or filled with the glass beads.

The conversion was defined as the ratio of the amount of ethanol converted to the amount of ethanol supplied to the reactor. The selectivity (in mol%) was defined as the molar ratio of a specific product to all the products formed.

4.2.5. Results and discussion

4.2.5.1. Quantification of functional groups on the nanomaterials surface

The XPS technique was used in this current work to determine the nature and relative abundance of functional groups present on the nanomaterial surfaces. The S2p spectra (*Figure 1.a*) corresponding to S-functionalized samples reveal a binding energy of 169 eV, characteristic of $-\text{SO}_3\text{H}$ groups with sulfur in its +6 state [38]. In the *Figure 1.b*, the S2p spectra of the S functionalized samples after use are also shown. In this case, the CNF-HHT sample after reaction displayed a second S2p peak at 163.9 eV, which is assigned in the literature to reduced forms of sulfur [39, 40]. This demonstrates that all the sulfur in the sulfonated samples, before the reaction, can be associated to sulfonic groups.

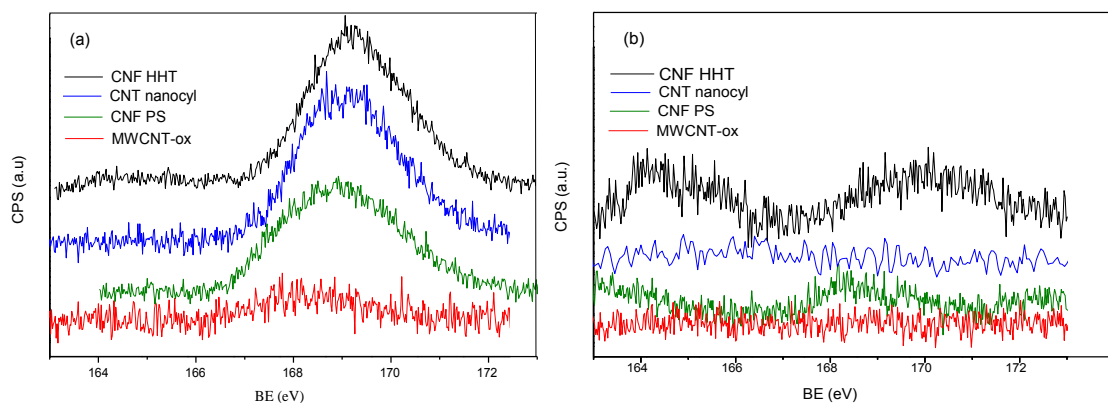


Fig. 1. S 2p XPS spectra of fuming acid treated nanomaterials (a) before reaction, and (b) after reaction.

Quantitative S/C atomic ratios and C 1s, O 1s y S 2p (%) atomic concentrations after the fuming sulfuric acid treatments are shown in Table 1. It is worth noting that the sample CNF-PS- SO_3 showed the highest S/C surface atomic ratio (0.03%). From the surface oxygen (O 1s) percentages presented in Table 1, it appears that these are more than three times that of S2p. Thus apart from SO_3 groups some additional oxygen surface groups could be incorporated on all the carbon nanomaterials with the exception of the MWCNTs-ox- SO_3 because the non-sulfated sample already has an important presence of surface oxygen groups (Table 1). These acid groups are also apparent in the

C1s peak, which can be mainly quantified as carboxyls or carbonyls species by deconvolution.

Table 1. Surface composition determined by XPS

<i>Non sulfonated samples</i>				
	%Atomic Concentration			
	CNF-HHT	CNF-PS	CNT- nanocyl	MWCNT-ox
C1s	99.30	97.90	99.39	94.67
O1s	0.70	2.09	0.61	5.33
S2p	0.00	0.00	0.00	0.00

<i>Sulfonated samples</i>				
	%Atomic Concentration			
	CNF-HHT-SO ₃	CNF-PS-SO ₃	CNTs-nanocyl-SO ₃	MWCNTs-ox-SO ₃
C1s	90.19	81.74	92.12	89.99
O1s	8.48	14.57	6.57	10.87
S2p	1.34	2.68	1.30	1.42
S/C	0.01	0.03	0.01	0.01
S/C Elemental analysis	0.0041	0.0065	0.0052	-

The total S/C content of samples was determined by means of elemental analysis (Table 1), which is in good agreement with the results obtained by XPS.

In order to complement these analyses, temperature-programmed desorption experiments were carried out. The TPD-MS profiles of the different samples are compiled in *Figure 2*. The fragments $m/e = 28, 44, 2, 18$ and 64 corresponding to CO, CO₂, H₂, O₂ and SO₂, respectively, were monitored. Analyzing the CO and CO₂ spectra, it is evident that the treatment with fuming acid introduces oxygen functional groups on the surface of the materials, which decompose as CO and CO₂ upon heating. These correspond mainly to phenols/quinones and carboxylic acids, which are decomposed as CO above 873 K and as CO₂ between 403 and 723 K, respectively [40, 41]. The analysis of the SO₂ spectra reveals that all materials treated with sulfuric acid contain sulfur functional groups, the higher fraction desorbing between 623-663 K is associated with sulfonic acids groups [42, 43], which is in agreement with XPS spectra of S2p (*Figure 1*). The evolution SO₂ peaks are clearly highest for CNF-PS, indicating that this sample contains the maximum S content, and this is confirmed by the XPS results shown in Table 1.

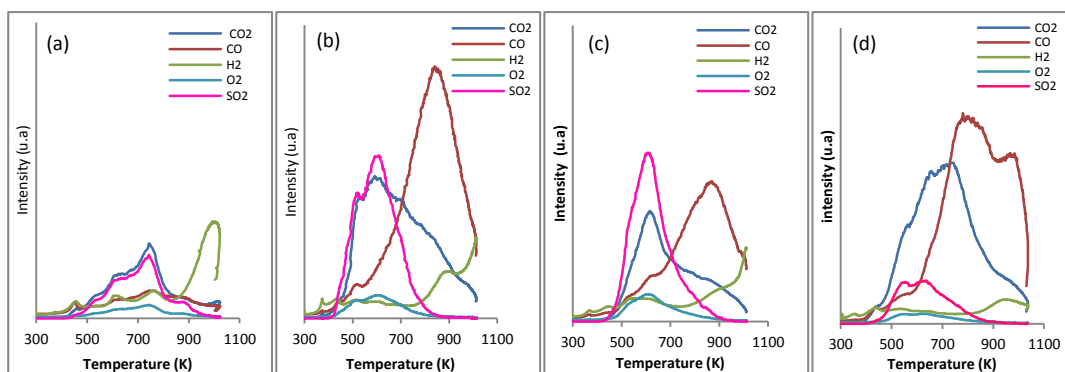


Fig. 2. TPD spectra of (a) CNF-HHT-SO₃; (b) CNF-PS-SO₃; (c) CNT-nanocyl-SO₃; (d) MWCNT-ox-SO₃.

4.2.5.2. Catalytic activity

Catalytic activities of the nanomaterials treated with fuming acid were tested in vapor phase ethanol dehydration reaction, while non-treated nanomaterials mainly produce ethanol dehydrogenation reaction. These experiments were performed in a fixed bed reactor and studied in a wide range of operating temperatures, since the product distribution of ethanol catalytic decomposition strongly depends on reaction temperatures. For each catalyst these experiments were performed twice, in order to check the reproducibility of these determinations. The data points reported here correspond to the average of these two measurements. As shown in Table 2, the non-treated catalysts showed higher activity in the dehydrogenation reaction, with acetaldehyde selectivity reaching 100% (Figure 3).

Table 2. Catalytic results of dehydrogenation ethanol (723 K)

Catalyst	S_{BET}	I_D/I_G^*	Activity ($\mu\text{mol conv/g.s}$)	Specific Activity ($\mu\text{molconv/m}^2.\text{s}$)	S (%) Acetaldehyde
CNF-HHT	32	0.14	1.55	0.05	94
CNF-PS	36	1.80	0.26	0.01	91
CNT-nanocyl	331	2.1	6.48	0.02	82
MWCNTs-ox	96	0.95	4.13	0.04	92

* Data from references [43,44]

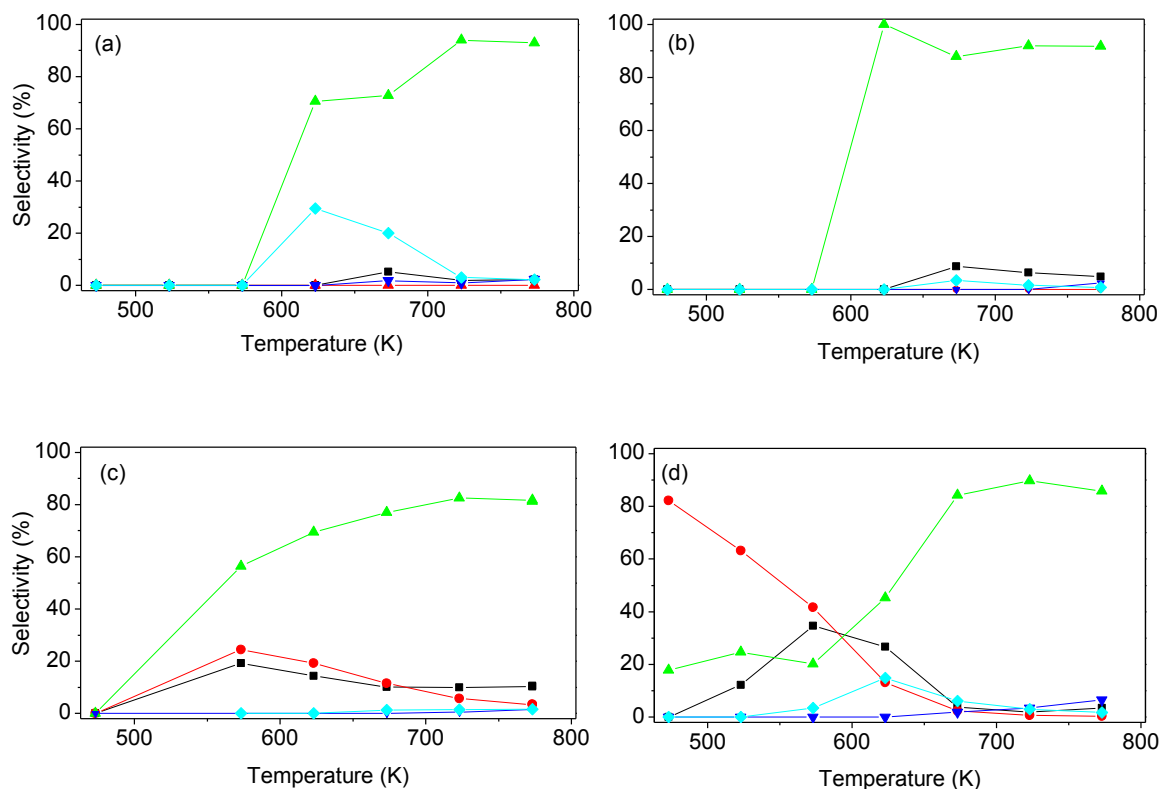


Fig. 3. Selectivity towards products in the dehydration of ethanol over non functionalized nanomaterials (a) CNF-HHT, (b) CNF-PS, (c) CNT-nanocyl, and (d) MWCNTS-ox. The respective products are: (■) ethylene, (●) DEE, (▲) acetaldehyde, (▼) methane and (◆) ethane.

The gradual change of product selectivity particularly for CNT-nanocyl and MWCNTs corresponds with the evolution of the surface chemistry properties of the samples with the increasing temperature, as proved by TPD and not shown here for the sake of brevity. The MWCNTs sample shows the most drastic change in selectivity from 80% DEE at 473 K to 92% acetaldehyde at 723 K. This sample has the highest content of surface oxygen group (XPS data) and with acid character (TPD profiles) which catalyzed the dehydration of ethanol to DEE. Evolution of these carboxylic groups with the increasing reaction temperature leads to products catalyzed by the free (clean) graphitic surface. Comparison of catalytic activities at 723 K reaction temperature for the different non-treated carbon materials reveals that it seems to be higher for those with larger surface area. However, when the catalytic activity is expressed as ethanol micromoles converted per second and per square meter it is seen that the CNF-HHT and MWCNT-ox samples present the highest values.

The studies by Raman spectroscopy [35, 44, 45] indicate that the intensity ratio of D to G bands (I_D/I_G), which can be related to the degree of the graphitic disorder, is lower for these two samples (Table 2). This suggests that basic surface sites can be related with graphitic structures which are active and selective for the acetaldehyde formation. In the second case, it should be considered that acid surface groups are removed during reaction operating at relatively moderate temperatures (473-673 K) and the resulting surface at 723 K has basic character. Therefore, the elimination of oxygen surface groups exposes the bulk graphitic structures detected by Raman in this sample.

Concerning the sulfonated samples, the modification of the chemical nature of the carbon surface by sulfonic group incorporation is accompanied by changes in the product selectivity, increasing the dehydration selectivity. As shown in *Figure 4*, at lower temperatures, the dehydration of ethanol is predominant, being the two main products ethylene and DEE, while at temperatures higher than 623 K, dehydrogenation is predominant with the formation of acetaldehyde. Ethylene and DEE are formed due to dehydration reactions taking place on the acid sites of the catalyst [46]. However, acetaldehyde formation through the dehydrogenation reaction reveals the presence of basic sites exposed once sulfonated groups disappeared.

As shown in *Figure 4*, the maximum of DEE selectivity is achieved close to 473 K, for all catalysts. Further increase in reaction temperature produces a decline in the DEE selectivity in favor of that of ethylene. In agreement with previous results with further increase in reaction temperature, DEE is expected to decompose, producing more ethylene [47-49]. It was quite interesting to note that as the sulfonic groups are decomposed the graphitic surfaces catalyze the dehydrogenation reaction. Table 3 summarizes the catalytic data of all modified catalysts in the decomposition of ethanol at 573 K. This is the temperature at which the dehydration reaction activity is highest. It should be noted that the catalyst with the highest specific activity for the ethanol dehydration is CNF-PS-SO₃. In these cases the catalytic activities can be related with the area of SO₂ evolved during TPD (*Figure 2*), as well as with the amount of S detected in XPS analysis. Thus, sample CNF-PS-SO₃ that is initially more reactive, is where highest amounts of incorporated sulfur were detected, and thus becomes the most

active one. Finally it should be remarked that the thermal stabilities of these samples is very limited, and so regeneration seems not to be feasible.

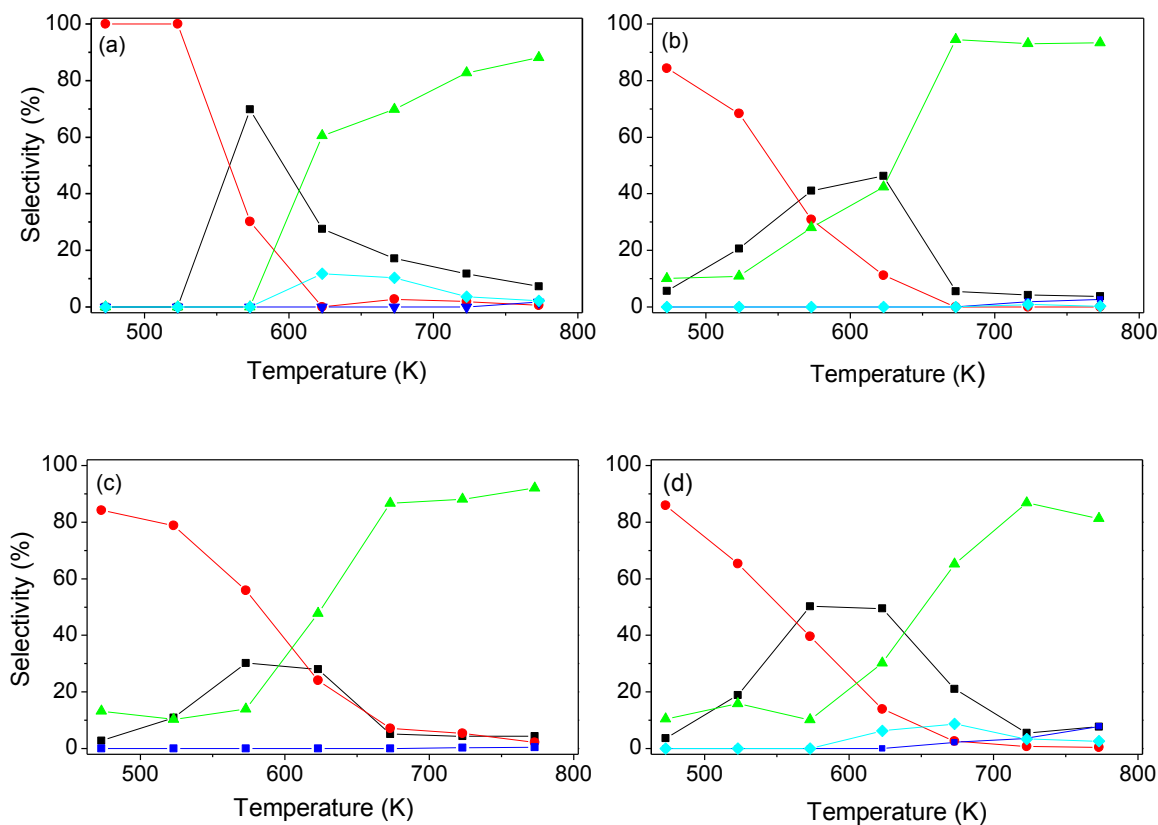


Fig. 4. Selectivity towards products in the dehydration of ethanol over functionalized nanomaterials (a) CNF-HHT-SO₃, (b) CNF-PS-SO₃ (c) CNT-nanocyl-SO₃, and (d) MWCNTs-ox-SO₃. The respective products are: (■) ethylene, (●) DEE, (▲) acetaldehyde, (▼) methane and (◆) ethane.

Table 3. Catalytic results of dehydration ethanol (573 K)

Catalyst	S _{BET}	Activity (μmol conv/s)	Specific Activity (μmol conv/m ² .s)	S(%) Ethylene	S(%) DEE	S(%) Acetaldehyde
CNF-HHT-SO ₃	31	0.08	0.001	69.86	30.14	nd*
CNF-PS-SO ₃	37	0.44	0.021	41.08	30.93	27.99
CNT-nanocyl-SO ₃	252	0.60	0.002	50.09	35.11	14.08
MWCNTs-ox-SO ₃	124	0.26	0.010	50.16	39.65	10.18

* no detected

4.2.6. Conclusions

Dehydrogenation of ethanol over a series of carbon nanomaterials and ethanol dehydration to ethylene over sulfur modified nanocarbons, were studied in this work. In this latter case TPD profiles of modified samples show that the SO₂ peak corresponding to sulfonic group decomposition is clearly higher for CNF-PS-SO₃, indicating that this sample contains the maximum S content. This is in agreement with elemental analysis determinations and XPS results, as XPS analysis of this sample reveals the highest % S/C surface atomic ratio.

Under the experimental conditions of this work, we found higher catalytic activity, in the dehydrogenation reaction at 723 K, for non-treated carbon nanomaterials with higher graphitization degree as revealed by Raman spectroscopy. The modification of the chemical nature of the carbon surface, introducing sulfonic acid groups, changes the product selectivity. It increases the dehydration selectivity, leading to diethyl ether, predominating at temperatures of 473-523 K and to ethylene predominating at temperatures of 573-623 K. In the case of materials treated with sulfuric acid this can be related to the presence of acid surface sites. However these acidic species are not stable enough under reaction conditions. As revealed by XPS the sulfur content decreases for the used samples.

Thus, it can be concluded that carbon nanomaterials are promising for the preparation of “ecofriendly” catalysts, both for the dehydrogenation of bioethanol to yield acetaldehyde or for ethylene production by dehydration of ethanol. Although in this latter case improvement in the stabilization of sulfur surface species is required.

Acknowledgments

The financial support of the Spanish government by Projects CTQ2011-29272-C04-01 and 03 is recognized.

4.2.7. References

- [1] Choudhary, T.V.; Phillips, C.B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Appl. Catal., A: Gen.*, 2011, 397, 1-12.
- [2] Zakzeski, J.; Bruijninx, P.C.A.; Jongerius, A.L.; Weckhuysen, B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.*, 2010, 3552-3599.
- [3] Wawrzetz, A.; Peng, B.; Hrabar, A.; Jentys, A.; Lemonidou, A.A.; Lercher, J.A. Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *J. Catal.*, 2010, 269, 411-420.
- [4] Casanova, O.; Iborra, S.; Corma, A. Chemicals from biomass: Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 5,5 '(oxy-bis(methylene))bis-2-furfural (OBMF) with solid catalysts. *J. Catal.*, 2010, 275, 236-242.
- [5] Bozell, J.J.; Petersen, G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chem.*, 2010, 12, 539-554.
- [6] Serrano-Ruiz, J.C.; Wang, D.; Dumesic, J.A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone. *Green Chem.*, 2010, 12, 574-577.
- [7] Birot, A.; Epron, F.; Descorme, C.; Duprez, D. Ethanol steam reforming over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Impact of the CO-CO₂-CH₄ interconversion reactions on the H₂ production. *Appl. Catal. B-Env.*, 2008, 79, 17-25.
- [8] Rass-Hansen, J.; Johansson, R.; Moller, M.; Christensen, C.H. Steam reforming of technical bioethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33, 4547-4554.
- [9] Pereira, E.B.; de la Piscina, P.R.; Homs, N. Efficient hydrogen production from ethanol and glycerol by vapour-phase reforming processes with new cobalt-based catalysts. *Bioresource Technol.*, 2011, 102, 3419-3423.
- [10] Tullo, A.H. Braskem's Push. *Chem. Eng. News*, 2011, 89, 24-25.
- [11] El-Katatny, E.A.; Halawy, S.A.; Mohamed, M.A.; Zaki, M.I. Recovery of ethene-selective FeO_x/Al₂O₃ ethanol dehydration catalyst from industrial chemical wastes. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2000, 199, 83-92.

- [12] Machado, N.R.C.F.; Calsavara, V.; Astrath, N.G.C.; Matsuda, C.K.; Junior, A.P.; Baesso, M.L. Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites. *Fuel*, 2005, 84, 2064–2070.
- [13] Calsavara, V. ; Baesso, M.L.; Machado, N.R.C.F. Transformation of ethanol into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites modified with iron in different ways. *Fuel*, 2008, 87, 1628–1636.
- [14] Takezawa, N.; Hanamaki, C.; Kobayashi, H. Mechanism of dehydrogenation of ethanol on magnesium oxide. *J. Catal.*, 1975, 38, 101–109.
- [15] Matsumura, Y.; Hashimoto, K.; Yoshida, S. Selective dehydrogenation of ethanol over highly dehydrated silica. *J. Catal.*, 1989, 117, 135–143.
- [16] Tsuruizumi, A. Porous structure of active carbons.10. Dehydration of alcohols in presence of active carbons.1. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1961, 82-5, 545-550.
- [17] Tsuruizumi, A. Dehydration of alcohols in presence of active carbon. 2. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1961, 82-9, 1111-1119.
- [18] Szymanski, G.S.; Rychlicki, G. Catalytic conversion of 2-propanol on cation-substituted forms of oxidized carbon. *React. Kinet.Catal. Lett.*, 1991, 43, 475-479.
- [19] Szymanski, G. S.; Rychlicki, G. Importance of oxygen-surface groups in catalytic dehydration and dehydrogenation of butan-2-ol promoted by carbon catalysts. *Carbon*, 1991, 29, 489-498.
- [20] Szymanski, G. S.; Rychlicki, G. Catalytic conversion of propan-2-ol on carbon catalysts. *Carbon*, 1993, 31, 247-257.
- [21] Guenard, R.L.; Fernandez-Torres, L.C.; Kim, B.I.; Perry, S.S.; Frantz, P.; Didziulis, S.V. Selective surface reactions of single crystal metal carbides: alkene production from short chain alcohols on titanium carbide and vanadium carbide. *Surf. Sci.*, 2002, 515, 103–116.
- [22] Takahara, I.; Saito, M.; Inaba, M.; Murata, K. Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts . *Catal. Lett.*, 2005, 105, 249–252.
- [23] Zhang, X. ; Wang, R. ; Yang, X. ; Zhang, F. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 116, 210–215.

- [24] Schulz, J.; Bandermann, F. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5. *Chem. Eng. Technol.*, 1994, 17, 179–186.
- [25] Phillips, C.B.; Datta, R. Production of ethylene from hydrous ethanol on H-ZSM-5 under mild conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 4466–4475.
- [26] Vohs, J.M.; Barteau, M.A. Dehydration and dehydrogenation of ethanol and 1-propanol on the polar surfaces of zinc oxide. *Surf. Sci.*, 1989, 211, 590–608.
- [27] Chang, F.W.; Kuo, W.Y.; Lee, K.C. Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation. *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, 246, 253–264.
- [28] Aramendía, M.A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J.M.; Porras, A.; Urbano, F.J. Magnesium oxides as basic catalysts for organic processes study of the dehydrogenation-dehydration of 2-propanol. *J. Catal.*, 1996, 161, 829–838.
- [29] Shinohara, Y.; Nakajima, T.; Suzuki, S. A theoretical study of the dehydration and the dehydrogenation processes of alcohols on metal oxides using MOPAC. *J. Mol. Struct-Theochem.*, 1999, 460, 231–244.
- [30] Doheim, M.M.; El-Shobaky, H.G. Catalytic conversion of ethanol and isopropanol over ZnO-treated $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ solids. *Colloids Surf. A*, 2002, 204, 169–174.
- [31] Ramos, F.S.; Duarte de Farias, A.M.; Borges, L.E.P.; Monteiro, J.L.; Fraga, M.A.; Sousa-Aguiar, E.F.; Appel, L.G. Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catal. Today*, 2005, 101, 39–44.
- [32] Carrasco-Marín, F.; Mueden, A.; Moreno-Castilla, C. Surface-Treated Activated Carbons as Catalysts for the Dehydration and Dehydrogenation Reactions of Ethanol. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 9239–9244.
- [33] Szymanski, G.S.; Rychlicki, G.; Terzyk, A.P. Catalytic conversion of ethanol on carbon catalysts. *Carbon*, 1994, 32, 265–271.
- [34] Asedegbega-Nieto, E.; Bachiller-Baeza, B.; Kuvshinov, D.G.; Garcia-Garcia, F.; Chukanov, E.; Kushinov, G.G.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodriguez-Ramos, I. Effect of the carbon support nano-structures on the performance of Ru catalysts in the hydrogenation of paracetamol. *Carbon*, 2008, 46, 1046–1052.

- [35] Dongil, A.B.; Bachiller-Baeza, B.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodriguez-Ramos, I.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J.M.D. Surface chemical modifications induced on high surface area graphite and carbon nanofibers using different oxidation and functionalization treatments. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, 355, 179-189.
- [36] Sampedro-Tejedor, P. ; Maroto-Valiente, A. ; Nevskaja, D.M.; Muñoz, V.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero Ruiz, A. The effect of growth temperature and iron precursor on the synthesis of high purity carbon nanotubes. *Diamond Relat. Mater.*, 2007, 16, 542-549.
- [37] Soria-Sanchez, M.; Maroto-Valiente, A.; Alvarez-Rodriguez, J.; Muñoz-Andres, V.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Carbon nanostructured materials as direct catalysts for phenol oxidation in aqueous phase. *Appl. Catal. B- Environ.*, 2011, 104, 101-109.
- [38] Mateos, J.M.J.; Fierro, J.L.G. X-ray photoelectron spectroscopic study of petroleum fuel cokes. *Surf. Interf. Anal.*, 1996, 24, 223-36.
- [39] Cano-Serrano, E.; Blanco-Brieva, G.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G. Acid-functionalized amorphous silica by chemical grafting quantitative oxidation of thiol groups. *Langmuir*, 2003, 19(18), 7621–7627.
- [40] Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Orfao, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 1999, 37, 1379–1389.
- [41] Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Orfao, J.J.M. Characterization of active sites on carbon catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 4110–4115.
- [42] Gomes, H.T. ;Miranda, S.M.; Sampaio, M.J. ; Figueiredo, J.L.; Silva, A.M.T.; Faria, J.L. The role of activated carbons functionalized with thiol and sulfonic acid groups in catalytic wet peroxide oxidation. *Appl. Catal. B- Environ.*, 2011, 106, 390-397.
- [43] Terzyk, A.P. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2003, 268, 301–329.
- [44] Castillejos, E.; Bachiller-Baeza, B.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. An immersion calorimetry study of the interaction of organic compounds with carbon nanotube surfaces. *Carbon*, 2012, 50, 2731-2740.

- [45] Castillejos-Lopez, E.; Bachiller-Baeza, B.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodriguez-Ramos, I. An immersion calorimetric study of the interactions between some organic molecules and functionalized carbon nanotube surface. *Thermochimica Acta*, 2013, 567, 107-111.
- [46] Szymanski, G. S.; Rychlicki, G. Catalytic conversion of propan-2-ol on carbon catalysts. *Carbon*, 1993, 31, 247-257.
- [47] Chen, G.; Li, S.; Jiao, F.; Yuan, Q. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors. *Catal. Today*, 2007, 125, 111-119.
- [48] Zaki, T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, 284, 606-613.
- [49] Varisli, D.; Dogu, T.; Dogu, G. Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 4071-4076.

Publicación II

Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol

Autores: M. Almohalla, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz.

Enviada a:

Catalysis Science & Technology



4.3. Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol

M. Almohalla¹, I. Rodríguez-Ramos², A. Guerrero Ruiz¹

¹ *Dpto de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Madrid, España*

² *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España. aguerrero@ccia.uned.es*

The efficacy of three different heteropolyacids (HPA) supported on activated carbon (AC) or on high surface area graphite (HSAG), has been comparatively evaluated in the dehydration of bio-ethanol to yield ethylene or diethyl ether. These supported heteropolyacid compound exhibit remarkable catalytic performances for the ethanol conversion at relatively low reaction temperatures. Furthermore taking into account the sensitivity of heteropolyacid structures to the presence of water some catalytic tests with ethanol + water mixtures as reactant feed have been performed, proving the stability of these composite materials under the used reaction conditions. The structural characterization of these materials has been accomplished by thermal gravimetric analysis coupled with differential thermal analysis (TGA-DTA) and by X-ray diffraction. Textural properties of the synthesized materials were determined from the nitrogen adsorption isotherms. Also ammonia temperature programmed desorption was performed in order to evaluate the amount and strength of exposed acid surface sites. While phosphomolybdic acid is thermally unstable at the reaction conditions, supported tungstophosphoric and silicotungstic acids are stable under reaction conditions even in the presence of water. These results are significant because these new carbon supported catalyst materials can be envisaged as highly promising candidates for the production of petrochemicals from bio-ethanol.

4.3.1. Introduction

The catalytic transformation of biomass-derived feedstocks for the synthesis of value-added fuels, chemicals and materials has been attracting much attention, due to the diminishing reserves and rising price of fossil resources [1,2]. Vapor phase dehydration of bio-ethanol to ethylene and diethyl ether is an industrially relevant process. Diethyl-ether (DEE) is a valuable chemical and an attractive alternate motor vehicle fuel [3] and ethylene is one of the major feedstock of petrochemical industry. Production of petrochemicals from a non-petroleum environment friendly feedstock and development of new efficient ethylene production processes are considered as challenging research areas at present [4]. Bioethanol is an attractive alternative feedstock to be used for the production of these chemicals. Different transition metal oxide catalysts have been tested in the catalytic dehydration of ethanol [5]. Solid catalysts with acidic character were found to have high activity for this reaction. Activities of some solid acid catalysts, such as H-Mordenites, H-ZSM5, H-beta-zeolite and silica-alumina for conversion of ethanol to DEE and ethylene were investigated by Takahara et al. (2005). Due to their higher acidity than the conventional solid acid catalysts, heteropolyacid catalysts (HPA) were also considered in the dehydration reaction of alcohols [6,7].

In general heteropolyacids (HPAs) have demonstrated to exhibit outstanding catalytic performance for both homogeneous and heterogeneous acid-catalyzed reactions because of their well-defined structure and widely tunable acidity [8-11]. There are many structural types of heteropoly compounds (polyoxometalates), which have been reviewed in detail elsewhere [12,13]. The majority of catalytic applications use the most stable and easily available Keggin HPAs, especially for acid catalysis. These materials possess unique physicochemical properties, with their structural mobility and multifunctionality, which are useful in industrial processes such as the liquid-phase dehydration of alcohols and hydration of esters or olefins [10-14]. Additionally HPAs have attracted much interest due to its potential of great economic rewards and green benefits. Compared to conventional solid acid catalysts, such as metal oxides or zeolites, HPAs possess strong acid properties, uniform acid sites and easily tunable acidity. Unfortunately they can be removed from the reaction media due

to their high solubility in polar solvents. To solve this problem, many studies were undertaken in order to immobilize these heteropolyacids on high surface area supports. We have pointed out that activated carbon is an excellent support able to fix HPA firmly on it [15], and previously, Izumi and Urabe [16] demonstrated that entrapped HPA acts as a solid acid catalyst even in water or in organic solvents without any appreciable leaching and they demonstrated a high affinity of HPAs for activated carbon. After impregnation of an activated carbon with a concentrated solution of HPA and consecutive drying, phosphotungstic acid could not be desorbed from a carbon support, although HPA is highly soluble in water, methanol and acetone [17].

Thus, for the dehydration of bioethanol (mixture of ethanol with significant amount of water) catalytic surfaces with strong acid sites are required. In this sense, the combination of an inorganic solid with acid properties together with a hydrophobic material, such as carbon, appears to be a reasonable scheme-proposal [15,18]. Taking into account the above mentioned statements about the advantages of HPA supported catalysts. In the present research work, three HPAs have been comparatively studied as catalysts for this reaction, and using two different carbon support materials, a microporous activated carbon (AC) and a non-porous high surface area graphite (HSAG). The three different supported heteropolyacids are commercially available, and have been abbreviated in their names as: silicotungstic acid (STA), phosphomolibdic acid (PMA) and tungstophosphoric (TPA). A correlation between catalytic properties and the acid-base characteristics of these catalytic materials have been established. The presence of acidic centers and their strengths have been correlated with the catalytic activities and with the respective selectivities to diethyl ether (DEE) and to ethylene, while the formation of minor amounts of acetaldehyde has been associated with the existence of residual basic sites. Effects of reaction temperature and water content in the bio-ethanol simulating mixture on selectivity and ethanol conversion activities were also investigated, as well as the stability at a given reaction temperature.

4.3.2. *Experimental*

4.3.2.1. *Catalyst preparation*

A commercial available activated-carbon (AC), prepared from olive stones (by Oleicola el Tejar, Córdoba Spain), sieved to 1.25-0.8 mm of grain sizes was used as support. This raw material was subjected to a treatment with hydrochloric acid solution 10% (v/v) at 373K for 24 h, in order to remove residual inorganic components, and after filtering and washing with distiller water until complete removal of detectable Cl^- ions. The solid was dried and labeled as AC ($S_{\text{BET}} = 1190 \text{ m}^2/\text{g}$). A commercial high surface area graphite HSAG-400 provided by TIMCAL (Bodio, Switzerland) with specific surface area of $400 \text{ m}^2/\text{g}$ (particle size $<125 \mu\text{m}$) was also used as support for HPAs.

The active phase in these catalysts is generated from commercial heteropolyacid compounds, namely tungstophosphoric acid (TPA, $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), silicotungstic acid (STA, $\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) and phosphomolybdic acid (PMA, $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}\cdot n\text{H}_2\text{O}$). These heteropolyacid compounds were deposited (20% wt loading) over activated carbon and high surface area graphite by incipient impregnation. The amount incorporated of HPA (20%wt) was chosen based on previous published studies [19,20], where maxima acid catalytic activities were obtained with HPA contents about 15 and 20 wt% for the supported HPAs.

4.3.3. *Catalyst characterization*

Surface areas of the samples (S_{BET}) were determined using the BET method applied to measured nitrogen adsorption isotherms (77 K), which were obtained using an automatic volumetric adsorption apparatus (Micromeritics ASAP 2020). Before determination of the adsorption isotherms samples were outgassed for 8 h at 523 K.

Ammonia temperature programmed desorption (NH_3 -TPD) experiments was carried out in a conventional flow system apparatus. 0.1 g catalyst sample was pretreated in He at $250 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h, then cooled to $50 \text{ }^\circ\text{C}$ and was saturated with pure NH_3 for 30 min. After being purged with He for 30 min, the sample was heated to

600 °C at a heating rate of 7 °C/min and the NH₃ desorption was monitored with a thermal conductivity detector.

Thermogravimetric Analysis (TG) studies were carried out on a model SDTQ600 5200 TA apparatus. Each sample were heated from room temperature to 700 °C, at heating rate of 10 °C min⁻¹ under helium flow (100 ml/min). The measured of weight loss gives information on changes in solid sample composition and thermal stability features. A derivative weight loss curve (DTG) can be used to detect the temperature at which the rates of weight changes are maxima. Our instrument also records the temperature difference between the specimen and one reference pan allowing us to determine differential thermal analysis (DTA). In DTA mode the heat flow from the sample is compared with a reference material that remains unmodified. The differential temperature between sample and reference is then plotted against temperature of the oven (DTA curve) allowing us to detect if the process taking place is exothermic or endothermic.

The structural characteristic of the materials were studied d by X-ray diffraction (XRD) by using a X'Pert Pro PANalytical instrument using with CuK α X-rays ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) and a Ni filter. Steps of 0.058 were employed with a time of 1s per step and a 2θ range of 5–95°.

4.3.4. Catalytic tests

The catalytic activity of the HPAs supported on AC and HSAG was studied in the decomposition of ethanol, vapor phase at atmospheric pressure passed through a fixed bed microreactor (i.d. 0,9 mm), using a PID Microactivity equipment. In a typical experiment 100 mg of catalyst (sized at 0,5-0,9 mm) was dispersed in solid-glass beads, in order to increase the bed length and avoid local heating. Ethanol was fed through a micro pump, using helium as carrier gas and working at atmospheric pressure. The total flow rate of the vapor stream was kept constant at 20.66 mL/min. To avoid the condensation of any reactant or product, all the pipelines were heated up to 423 K. Similar procedure was used for the dehydration of isopropanol tests. The composition of the reactor effluent streams was analyzed using a gas chromatograph (Varian CP-3800)

equipped with a Porapak Q column and an FID detector. Blank experiments were done to verify the absence of catalytic activity, in the conditions used in this study, with the empty reactor filled only with the glass beads. Also the bare supports AC and HSAG were tested observing that not significant conversions are obtained.

The specific activities were defined as the ratio of the amount of ethanol converted to the amount of ethanol supplied to the reactor. The selectivity (in mol %) was defined as the molar ratio of a specific product to all the products formed. Previous to the reactions, the catalyst was activated at 280 °C with He flow (5 ml/min) during 2h.

4.3.5. Results and discussion

4.3.5.1. Catalysts characterization

4.3.5.1.1. Physicochemical properties of catalysts

Table 1 lists some textural characteristic, such as, specific surface area (S_{BET}) of the different samples and microporous volume (V_{micro}) of the activated carbon supported samples.

Table 1. Physical properties of catalysts.

Catalysts	Surface area (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
AC	1191	0.423
AC/TPA	918	0.280
AC/STA	993	0.312
AC/PMA	685	0.204
HSAG	400	-
HSAG/TPA	290	-
HSAG/STA	269	-
HSAG/PMA	228	-

The microporous volume (V_{micro}) was determined by the t-method. As can be seen, both surface area and pore volume of AC supported heteropolyacids decreased compared to bare support. A similar result was also observed by Sepulveda et al [21].

This decrease may be attributed to some pore blockages caused by heteropolyacids (HPAs) addition [22,23]. For the HSAG supported samples a decrease in the surface area is also observed, likely due to aggregation of the very fine grains of the support. As we can see in Table 1, the changes in the surface area are more evident when the catalyst was prepared using PMA

The X-ray diffraction patterns for the bulk and the supported HPA samples are shown in *Figure 1*. Samples HPA–HSAG displayed the characteristic peak of the graphite structure at 26° , but they did not reveal any diffraction peak of crystalline heteropolyacids.

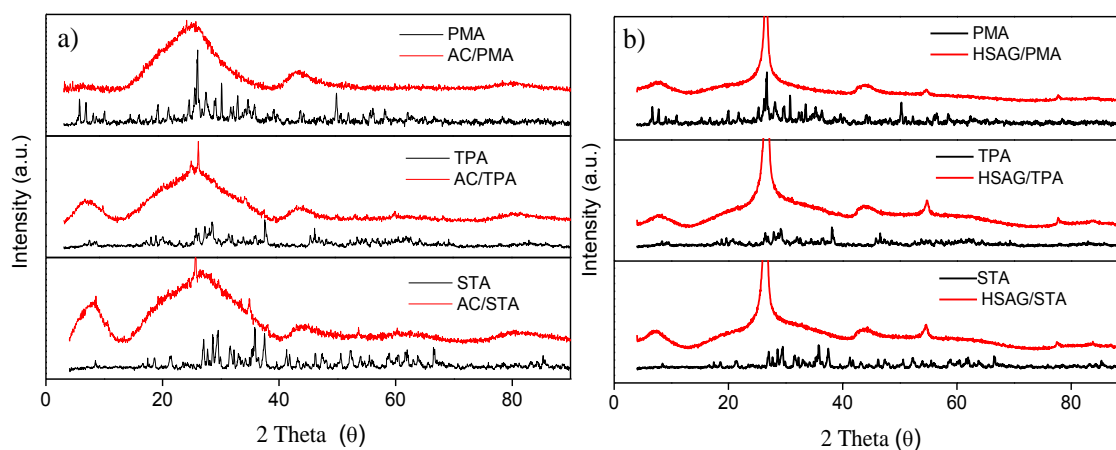


Fig. 1. XRD patterns of bulks and supports HPAs on a) Activated Carbon and b) High Surface Graphite (HSAG400).

The same was true for the HPA/AC XRD pattern, which showed clearly the peaks due to the carbon support. This indicates that the Keggin units are well dispersed on the surface due to the interaction with the carbon surface. These results agree with data published by Kozhevnikov et al [24], where crystalline phases were undetected even with loadings of 45wt% HPA. This is an indication that the HPAs deposited over these supports are highly dispersed. Also the presence of non-crystalline species of HPAs can be an evidence of a strong interaction between HPAs and carbon surface.

The XRD patterns of the bulk HPAs, heated at different temperatures, are shown in *Figure 2*. These materials are stable at room temperature and they show generally little crystallinity due to the dehydration process. At room temperature diffraction peaks

of HPAs are identifiers of the cubic structure of hexahydrated HPAs, showing their characteristic lines described in literature [25].

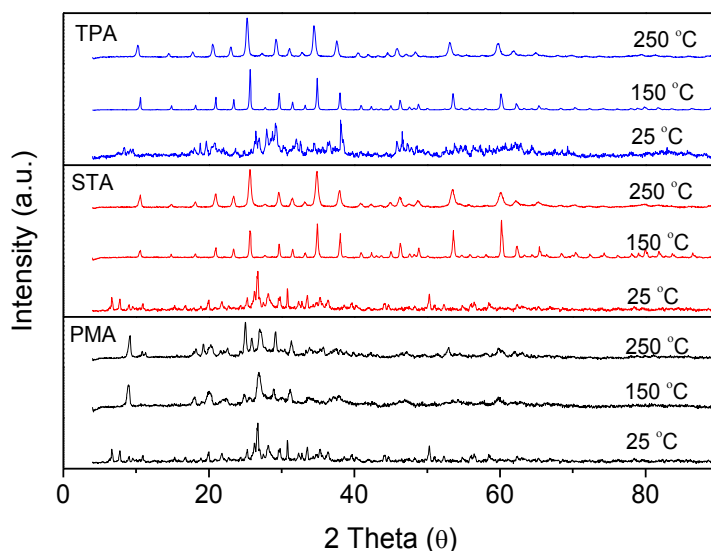


Fig. 2. XRD patterns of pure HPAs at different temperatures.

For TPA and STA bulk heteropolyacids, the treatment at temperatures between 150 and 250°C, results in a slight decrease in crystallinity of the hexahydrated form, due to the loss of crystallization water. However the Keggin structure remains. The diffractogram of PMA, after treatment between 150 and 250 °C shows the loss of constitutional water accompanied by a progressive amorphization of the crystalline structures. Furthermore some reflections indicative of crystalline MoO₃ loads appear, so the decomposition of the Keggin structure is apparent in this case [26-28].

4.3.5.1.2. Thermal gravimetric analysis

TG/DTA methods provide information about the stability of the samples with respect to the loss of water and their subsequent thermal decomposition. These results for unsupported HPAs are shown in *Figure 3*. The curve of the thermogravimetric analysis corresponding to each pure HPA indicates that the most important transitions related with weight loss, for these materials, are located in the range from ambient temperature up to 250 °C. The DTA profiles for these HPAs, *Figure 3b*, show endothermic signals near 100°C and 200 °C, that are probably a result of the elimination of physisorbed and structural water contained in the heteropolyacid

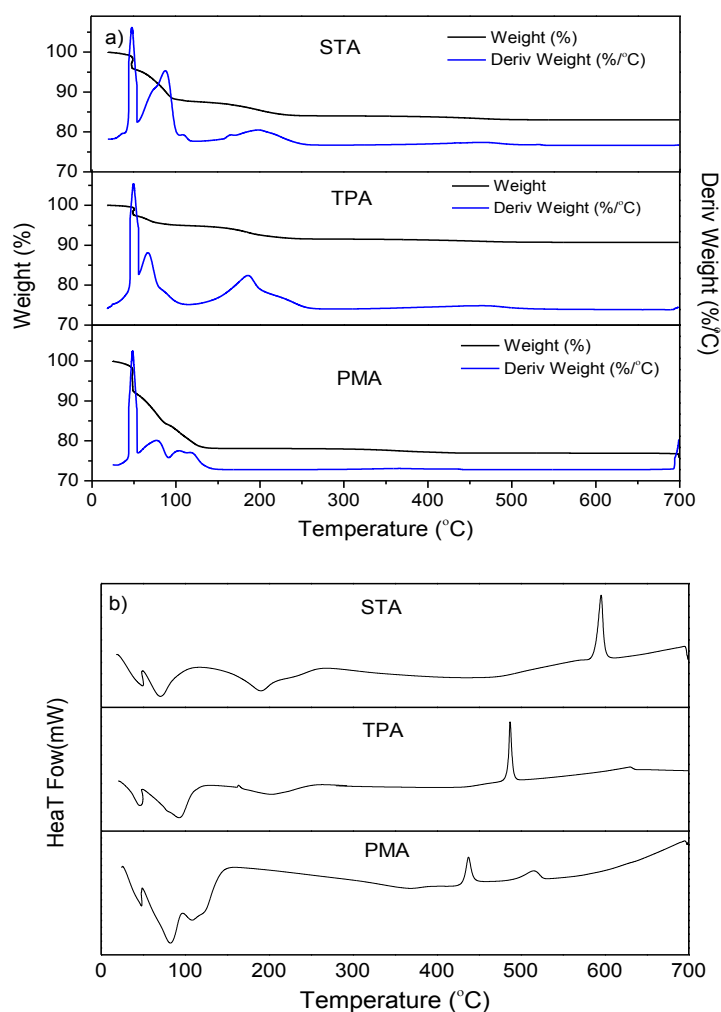
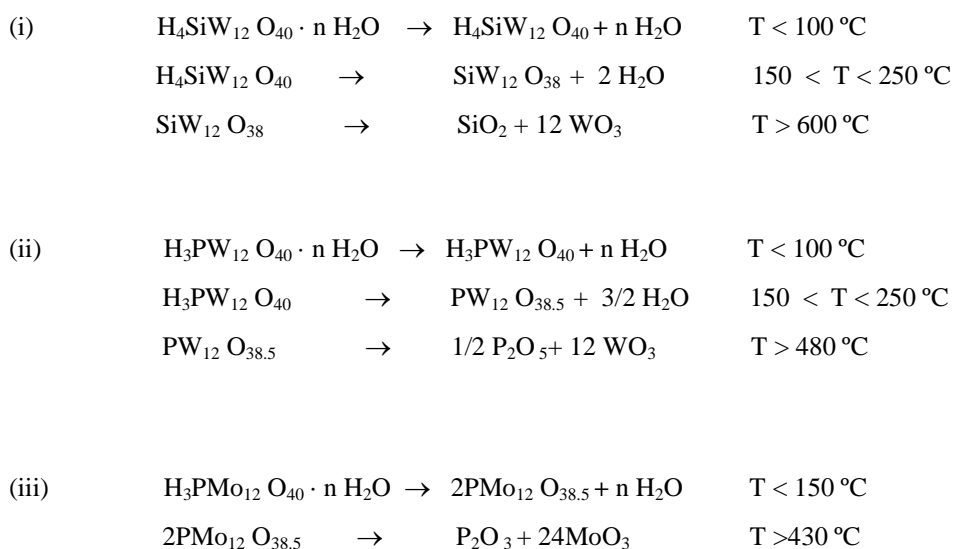


Fig. 3. a) TG and DTG of the commercial heteropolyacids.
b) DTA of the commercial heteropolyacids.

The exothermic peak located between 400 and 600 °C is characteristic of these materials and is related with the decomposition of the Keggin structure in monometallic oxides [28-29]. Notice that this disintegration of the structure takes place without weight loss. Specifically in the cases of STA and TPA, as shown in *Figure 3b*, two large endothermic effects at 100 °C and 200 °C can be observed. As above described, the first one, can be attributed to the loss of crystallization water and the second can be associated with the loss of water hydrating protons [30]. Exothermic peaks at 600 and 490 °C for STA and TPA respectively can be assigned to the decomposition of heteropolyacids to tungsten and phosphorus oxides. *Figure 3a* shows that when PMA is heated in He, the principal weight loss is located in the range from ambient

temperature to 150 °C, so in this case dehydration proceeds at low temperature than for TPA and STA. This dehydration process corresponds to the loss of crystallization water and occurs via an endothermic process. Between 150 °C and 430 °C, no additional loss of weight occurs. The exothermic peak observed in *Figure 3b* on the DTA curve at 430 °C for PMA is assigned to the collapse of the Keggin structure and to the crystallization of the resulting metal oxides. These observations are consistent with earlier literature that shows that PMA would undergo decomposition at around 350 °C to form molybdenum and phosphorous oxides [31,32].

According to the above discussion we may suggest for the decomposition stages of the parent acid the following reactions:



On the basis of the decomposition of Keggin structure, the sequence of heteropolyacid thermal stability is $\text{STA} > \text{TPA} > \text{PMA}$. Notice that we have pretreated our catalysts before reaction at 300 °C for several hours, so water species have been removed in all cases.

4.3.5.1.3. Acidic properties of catalysts

The presence of an appropriate acidity is essential for the selective dehydration of ethanol into ethylene. The NH_3 -TPD profiles of the as-prepared samples are presented in *Figure 4*. Generally the solid acid sites can be classified according to their acid strength determined by the temperature of NH_3 desorption into three types: weak

(150–300 °C), moderate (300–450 °C) and strong (450–650 °C) acid sites. It can be observed that bare AC support and AC/PMA catalyst didn't present strong acid sites. The peak corresponding to the moderate acid centers that is observed for all catalysts around 350 °C, is also quite small for AC/PMA and AC samples. For AC/TPA and AC/STA the area of the moderate strength acid sites is higher, decreasing the desorption temperature and relative intensity of the peaks in the following order: AC/TPA (351 °C) > AC/STA (340 °C). These results indicate that the sequence of acid strength is: AC/TPA > AC/STA > AC/PMA, which is consistent with previous studies [33]. On the other hand, AC/PMA presented the highest amount of weak centers among AC supported catalysts. The same feature is found for HSAG/PMA sample among the HSAG supported catalysts. The weak acid sites have been associated to the presence of phosphates on the surface [34], since the Keggin structure of TPA collapses and transforms into monometallic oxides. Moreover, HSAG/PMA and bare support HSAG samples present neither the peaks corresponding to strong acids sites, nor the moderate acids. However, small peaks corresponding to strong acid sites are actually present in the case of TPA/HSAG and STA/HSAG catalysts at about 500 °C, being this temperature of desorption similar to that observed for AC/TPA and AC/STA. The HSAG/TPA catalyst presents the highest intensity for the moderate acid peak, followed by HSAG/STA. It is also noteworthy that the temperature of ammonia desorption corresponding to moderate acid sites is lower for HSAG/TPA and HSAG/STA catalysts in comparison with their AC supported counterparts. On the basis of these differences we may suggest that the acidic strength is higher for the AC supported catalysts. These differences might be attributed to a chemical effect. So as a tentative interpretation the semiconductor character of graphite could permit an electron transfer from the graphite to the heteropolyacid particles. In the case of the activated carbon support, which is an electrical insulator, no electrons transfer is expected. In short a Lewis base, graphite, can compensate part of the Brønsted sites of HPAs, resulting in lower acid strength of HPAs supported on HSAG than on AC. This is particularly evident in the region of moderate acidity sites detected by TPD of ammonia.

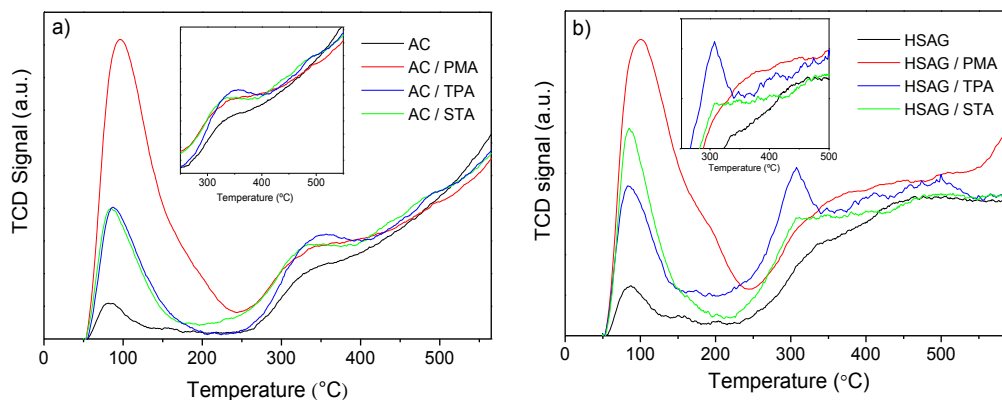


Fig. 4. NH_3 -TPD profiles of a) heteropolyacids supported on AC, and b) heteropolyacids supported on HSAG.

4.3.5.2. *Catalysis tests*

4.3.5.2.1. *Dehydration of 2-propanol*

In order to determine the amount of acid-base surface sites exposed over the heteropolyacids supported on AC, these samples were evaluated in the decomposition of 2-propanol. The results are reported in Table 2. These measurements were conducted in a similar way (equipment and continuous flow reactor) to those below presented for ethanol decomposition. But in this case the reaction temperature was set at 180 °C. This reaction has been extensively reported as a valuable catalytic test to analyze the acid-basic properties of heterogeneous catalysts [35]. The catalysts can be identified according to its selectivity towards the formation of propene which follows the dehydration pathway, or acetone which follows the dehydrogenation route. It is reported in the literature that the selectivity of this reaction focuses on the dehydration process over the acidic sites, while the presence of basic sites orients the selectivity towards dehydrogenation [36,37]. Under our working conditions it was found that isopropanol does not react on the bare supports. AC/PMA catalyst gives place to a specific activity at 180 °C of 3 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$ and with a selectivity of 90% propylene and 10% acetone. Contrarily AC/TPA and AC/STA catalysts provide much higher specific activity values and the propylene selectivity is near 100% in both cases. As the AC/PMA concerns, this is the catalyst with lower activity. Nevertheless, this solid besides its dehydrating properties for 2-propanol, also exhibits oxidant properties probably due to the presence

of Mo cations. These latter not only directs the reaction selectively toward the dehydration reaction, but also leads the reaction toward the dehydrogenation; which is confirmed by the acetone's formation. Thus the formation of 10% of acetone confirms the presence of basic sites [38,39]. Therefore some basic sites present on the surface of AC/PMA catalyst promote the observed selectivity to acetone. In general it is conventionally accepted that acid sites are the responsible for the dehydration activity yielding propylene. In a similar way, for the production of acetone (dehydrogenated product) acid and basic sites are required. Taking into account that these results do not provide quantitative data to obtain the number and type of acid surface sites, but just semi quantitative values, these tests were not carried over the HPA/HSAG catalysts.

Table 2: Conversion and selectivity in the reaction of 2-propanol at 180 °C.

Catalysts	Activity ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$)	S (%) _{propylene}	S(%) _{acetone}
AC	0	0.0	0
AC/TPA	33	100	0
AC/STA	32	100	0
AC/PMA	3	90	10

4.3.5.2.2. Support effect on the supported heteropolyacids catalytic properties for ethanol dehydration

The results of ethanol dehydration reaction reveal that insignificant activities are obtained in the blank experiments of bare carbon supports pretreated at 280 °C, both for AC and HSAG. This is due to the absence in these materials of surface acid active sites strong enough to catalyze this reaction. Activities of catalysts in the ethanol dehydration reaction were obtained in the temperature range of 200-300 °C and have been comparatively presented in Table 3. This table shows that STA and TPA heteropolyacids supported either on AC or on HSAG exhibit similar activity values, but higher than supported PMA. In this latter sample the determined activities are one order of magnitude smaller compared with supported STA and TPA. This is in agreement with above described TPD and thermogravimetric results, where it has been shown that tungsten containing HPAs own stronger acidity and higher thermal stability than molybdenum containing HPA.

Table 3. Catalytic behavior of catalysts in the ethanol reaction different temperatures.

		Catalysts					
T_{react}		AC/TPA	AC/STA	AC/PMA	HSAG/TPA	HSAG/STA	HSAG/PMA
200 °C	<u>Activity</u> ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$)	24	23	0	22	15	1
	<u>Selectivity (%)</u> :						
	<i>Ethene</i>	27	16	0	54	14	8
	<i>DEE</i>	72	84	0	45	85	36
	<i>Acetal</i>	0	0	0	0	0	56
250 °C	<u>Activity</u> ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$)	38	40	2	34	27	3
	<u>Selectivity (%)</u> :						
	<i>Ethene</i>	100	100	26	97	85	23
	<i>DEE</i>	0	0	13	3	15	15
	<i>Acetal</i>	0	0	42	0	0	56
300 °C	<u>Activity</u> ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$)	42	43	4	40	33	5
	<u>Selectivity (%)</u> :						
	<i>Ethene</i>	100	100	29	100	100	32
	<i>DEE</i>	0	0	4	0	0	3
	<i>Acetal</i>	0	0	52	0	0	55

*The reported results are given after 2 h in reaction.

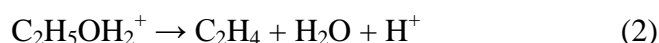
The TPA and STA heteropolyacids supported on AC reach activity values of 40 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$, although with HSAG support the activity values don't exceed 34 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$. This slight difference can be related to the before indicated higher strength of the moderate acidity centers of activated carbon, which favors the dehydration ethanol reaction. On the other hand, when increasing the reaction temperature, the formation of DEE is disfavored and an increase of ethylene formation is observed, as is showed in Table 3. This table also illustrates comparatively the evolution of product selectivities as a function of the reaction temperature. For catalysts with TPA and STA heteropolyacids, the products observed are those typical of ethanol dehydration: ethylene and/or diethyl ether. In both cases at 200 °C of reaction temperature the selectivity toward DEE is higher than that to ethylene but progressively decrease with temperature and above 250 °C becomes null. The opposite is observed regarding the

selectivity to ethylene, which is small in the lowest reaction temperature region and increases reaching 100% at about 250 °C.

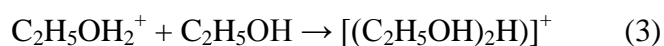
In a first proposed mechanism of ethanol dehydration, that was schematized several years ago [40], it is assumed that this reaction occurs in the pseudo-liquid phase i.e. with the penetration of ethanol molecules into the bulk of HPAs microcrystallites. Also two stages have to be considered. The first consisting in ethanol protonation and formation $C_2H_5OH_2^+$ species:



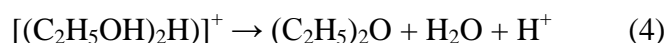
The latter species are not stable and decompose with the formation of ethylene and water molecules accompanied by separation of a proton, which remains on the solid:



Another possible reaction pathway for the dehydration reaction of ethanol would consist in the formation of a protonated ethanol dimer, by addition of an ethanol molecule to the $C_2H_5OH_2^+$ species, previously formed:



The protonated ethanol dimer decomposes with the formation of DEE and water molecules:



At lower reaction temperature, the second reaction path (4) leading to DEE is faster, while the first one (2) leading to ethylene is relatively slow. The opposite is true at the highest temperature region where the formation of C_2H_4 is predominant. Such inversion of the rates of parallel or consecutive reactions corresponds to the situation in which the activation energy of the rate controlling stage (2) is higher than that of the process occurring on the path (4). Brønsted acid sites are the main contributors to DEE formation, while Lewis acid sites are also expected to contribute to the formation of ethylene at higher temperatures [41,42].

Therefore, supported STA and TPA catalysts have acid sites, favoring ethanol dehydration reaction. Moreover, in the case of PMA samples, catalytic activities were lower, and as shown in Table 3, the appearance of acetaldehyde (dehydrogenation product) was observed. This should be interpreted as a result of the presence of some basic sites on catalysts with PMA. In these Mo containing catalysts, small amounts of ethane were also observed. For this reason the sum of selectivities is not up to 100%. The formation of alkanes from the corresponding alcohols is not generally a usual feature, but we have found that ethane was formed in the case of AC/PMA and HSAG/PMA catalysts. McMonagle and Moffat [43] proposed that the formation of ethane from ethanol over 12 molybdophosphates proceeds through the secondary hydrogenation of ethylene formed by the dehydration of ethanol, with hydrogen formed by dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde. As a piece of evidence the selectivity to ethane increased in the presence of H₂ and in any case the selectivity to acetaldehyde was always higher than that of ethane, so hydrogen seems to be the limiting reactant. Yoichi Nakamura et al [44] found that the reduced states of molybdenum oxides were active for the formation of ethane and acetaldehyde from ethanol. They consider that hydrogen formation occurs via a transfer reaction between two ethanol molecules adsorbed on adjacent metal cation-oxygen anion pairs, this step seems to be more favorable on reduced molybdenum oxides. Ohno et al. [45] reported that H_xMoO₃ phase could be formed during the ethanol conversion and it may act as protonic acid sites for the ethanol dehydration reaction.

In general these observations are in agreement with the isopropanol dehydration results. Thus, activity and selectivity in the dehydration reaction of ethanol is clearly affected by the acidity of the supported HPA. Also the trend observed in ethanol dehydration activity is in good agreement with our NH₃-TPD results (*Figure 5*) that indicated the acidity order of TPA ≥ STA > PMA.

4.3.5.2.3. Stability in reaction and effect of co-feeding water

Long-term catalytic runs at 250 °C were also performed to test the stability of the catalysts with the time on stream. *Figure 5* plots the catalytic activity of the catalysts as a function of the time. For each experiment, we observed a slight decrease in activity

with time on stream due to probably coke formation on the acid active sites or a partial solubilization of the polyanion [46]. As to product selectivities, *Figure 6* shows their evolution with the reaction time. For PMA samples, the selectivity to ethane increases while the selectivity to acetaldehyde decreases over the time, indicating that molybdenum species were reduced during the catalytic reaction [44]. For STA and TPA based catalysts, there is a slight decrease of ethylene selectivity with the time on stream and the opposite trend is observed for DEE, being this tendency more apparent for the HSAG supported catalysts. These observations can be related with a partial transformation of Brønsted acid sites into Lewis acid surface sites under the reaction conditions, being these latter responsible for the DEE formation. However alternative explanations considering the possibility of carbon species depositions, that act blocking the stronger acid sites where ethylene is produced, cannot be excluded.

The above results indicate that HPAs supported over AC and HSAG are strongly adsorbed on the surface and hardly dissolve during reaction (except PMA). The strength of the bonding (carbon-HPA) might be related to the softness/basicity of the HPA-anion [47,48]. Considering the differences in acidity strength among TPA, STA and PMA acids, the latter is the weakest acid, is the least strongly adsorbed, and thus it has lower catalytic activity. Up to now the mechanism of adsorption of HPAs onto carbon materials is unknown. It is not even clear whether it is physical or chemical in nature, but it is apparent that the acid strength of the HPA influences the adsorption strength. The type of functional groups on carbon supports is also important, as the different oxygen functions cover a large range of acidities, but in this case, both supports have similar distribution and amount of surface functional groups.

The economics of ethylene and DEE production by dehydration reaction of ethanol strongly depends upon the possible use of bio-ethanol containing some water in the feed stream. To check out the stability of these catalysts in presence of water, the catalytic test of ethanol dehydration was carried out at 250 °C during 6 h. As shown in *Figure 6*, the presence of water ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} = 10\% \text{ v/v}$) in the feed stream didn't cause any significant reduction in ethanol catalytic activities at 250 °C. Under these circumstances, the presence of water in the reactants affects insignificantly over the catalytic deactivation.

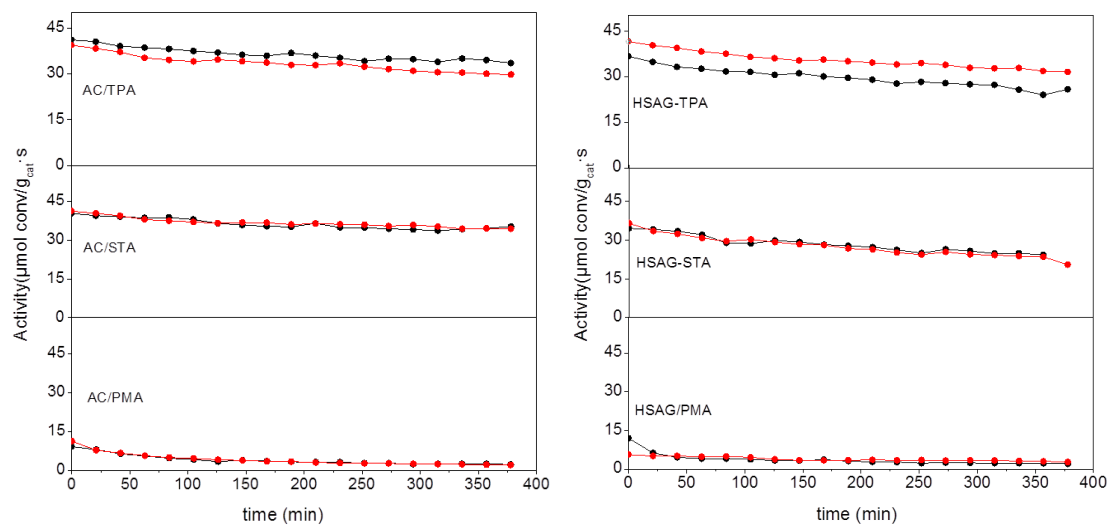


Fig. 5. Effect of water on ethanol catalytic activities as a function of time in reaction: (—) reaction with 10% water, (—) reaction with pure ethanol.

Figure 6 shows the effect of water on ethanol selectivities as a function of time. All selectivities of the different products formed with or without water in the feed stream have the same behavior along the reaction time, so no deactivation due to water has been detected in this type of catalysts. Cory et al [49] studied the production of ethylene from bio-ethanol on HZSM-5. The kinetic data presented in this study showed an intense deactivation due to the formation of reversibly adsorbed coke species. Active Brønsted acid sites in the virgin catalyst are responsible for the very high initial rates of production of ethylene. The authors conclude that these high rates create a molecular traffic jam within the channels of HZSM-5 facilitating the ethylene oligomerization reactions over acid sites, forming carbonaceous species that cover these sites and reduce the HZSM-5 activity. Other authors studied the same reaction with HMOR zeolite [50] initially obtaining a conversion of 80% and 100% ethylene selectivity at 240 °C. However, after six hours in reaction, the conversion drops to 20% due to coke formation. In general our catalysts, carbon supported HPAs, are much more stable in the reaction conditions.

On the other hand, acidic carbons obtained by chemical activation of olive stones and further impregnation with 85% H_3PO_4 were also studied in ethanol dehydration. These catalysts also suffered a progressive deactivation due to coke deposition on the active sites [51]. Besides the H_3PO_4 is a highly corrosive liquid acid

very contaminant, so this type of catalysts is less desirable. Compared with our solid supported heteropolyacid catalysts, where mineral acids are not used in the preparation procedures and environmental pollution or corrosive problems are not generated, the HPAs/carbon catalysts provide significant advantages.

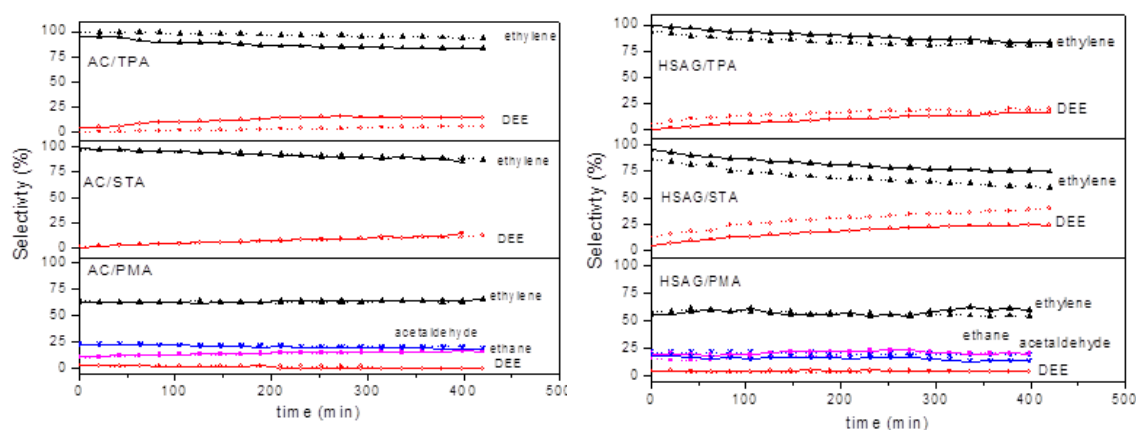


Fig. 6. Effect of water on ethanol selectivities as a function of time in reaction: (.....) reaction with 10% water, (—) reaction with pure ethanol.

In literature data are also reported about the catalytic properties of non-supported HPAs (TPA, STA and PMA) for the ethanol dehydration reaction [52]. Despite using a mass of catalyst 10 times that we use in the present work, 100% of conversion is not reached, and the maximum selectivity achieved for ethylene was 77% at 250 °C with TPA. Furthermore the presence of water (10% v/v) in the feed stream caused significant diminution of the ethanol conversion. Thus the results obtained in this work show that the combination of HPAs with carbonaceous materials, both supported on AC or on HSAG, exhibit remarkable advantageous when compared with typical acid catalysts for the reaction of bio-ethanol dehydration. These synthesized catalysts do not suffer deactivation, even with the presence of water in the feed stream; they show minimal leaching of the active phase, as evidenced by the stability of catalytic properties in successive reaction cycles. These facts can be indicative of a strong fixation of HPAs over the surface of carbon materials.

4.3.6. Conclusions

In general these carbon supported heteropolyacid compounds act as solid acids exhibiting various advantages for bioethanol transforming reactions, particularly because these catalytic materials allow working at relatively low reaction temperatures. Considering the differences in acidic strength and the thermal stabilities of TPA, STA and PMA, it is demonstrated that AC and HSAG support materials can modulate the resulting surface properties and therefore modify the catalytic properties as consequence of specific interactions HPAs-carbon. Particularly in the case of graphitic support the strength of the exposed acid surface sites is tuned likely due to an electronic interaction between heteropolyacids and HSAG, which mitigate the acid strength of the moderate acidity centers of graphite supported HPA, as reveal ammonia TPD experiments. So supported TPA and STA heteropolyacids on AC, reach activity values slightly higher than on HSAG.

No significant reduction in ethanol conversion was attained by the addition of water in the feed stream of bio-ethanol, and the selectivities were maintained without showing major changes. These results demonstrate that activated carbon and high surface area graphite are promising supports for STA and TPA heteropolyacids, resulting stable solid acid catalysts to produce ethylene and DEE from a non-petroleum feedstock, namely bioethanol, which might be obtained by fermentation of biomass.

Acknowledgments

We acknowledge financial support from the Spanish Government (projects CTQ2014-52956-C3-2-R and CTQ2014-52956-C3-3-R). MAH thanks the MINECO for a FPI predoctoral grant.

4.3.7. *References*

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2411–2502.
- [2] V. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.*, 2006, 106, 4044–4098. [3] T. Kito-Borsa, D.A. Pacas, S. Selim, S.W. Cowley, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37, 3366–3374.
- [4] C.J. Pereira, *Science*, 1999, 285, 670–671.
- [5] S. Golay, L. Kiwi-Minsker, R. Doepper, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 3593–3598.
- [6] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, B. Napruszewska, J. Poltowicz, *J. Catal.*, 2002, 207, 296–306.
- [7] P. Vazquez, L. Pizzio, C. Caceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, et al, *J. Mol. Catal.*, 2000, 161, 223–232.
- [8] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 378, 11–18.
- [9] C.F. Oliveira, L.M. Dezaneti, F.A.C. Garcia, J.L. de Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, et al, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 372, 153–161.
- [10] O. Toshio, *Catal. Today*, 2002, 73, 167–176.
- [11] A.M. Alsalmé, P.V. Wiper, Y.Z. Khimiyak, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.*, 2010, 276, 181–189.
- [12] M.T. Pope. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Berlin: Springer, 1983.
- [13] M.T. Pope, Muller A (Eds.), *Polyoxometalate Chemistry from Topology*. Dordrecht: Kluwer, 2001.
- [14] M. Misono, *Catal. Today*, 2009, 144, 285–291.
- [15] B. Bachiller-Baeza, J. Alvarez-Rodríguez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez Ramos, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 333, 281–286.
- [16] Y. Izumi, K. Urabe, *Chem. Lett.*, 1981, 10, 663–666.
- [17] G.A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1974, 13, 267.
- [18] J.G. Hernández Cortez, L. Martínez, L. Soto, A. López, J. Navarrete, M. Manríquez et al. *Catal. Today*, 2010, 150, 346.
- [19] Y. Izumi, R. Hasebe, K. Urabe, *J. Cat.*, 1983, 84, 402–409.
- [20] S. Singh, A. Patel, *J. Clean. Prod.*, 2014, 72, 46–56.
- [21] J.H. Sepúlveda, J.C. Yori, C.R. Vera, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, 288, 18–24.

- [22] A.S. Badday, A.Z. Abdullah , K.T. Lee, R. E., 2014, 62, 10–17.
- [23] Z. Obali, T. Dogu, Chem. Eng. J., 2008, 138, 548-555.
- [24] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema , R.J.J. Jansen, H.V. Bekkum, Catal. Lett., 1994, 27, 187-197.
- [25] U.B. Mioc, M.R. Todorovic, M. Davidovic, Ph. Coloban, I. Holclajtner-Antunovic, Solid State Ionics, 2005, 176, 3005-3017.
- [26] L. Marosi, E.E. Platero, J. Cifre, C.O. Areán, J. Mater. Chem., 2000, 10, 1949-1955.
- [27] M. Sanker, E. Nowicka, G.J. Hutchings, Faraday Discuss., 2010, 145, 341-356.
- [28] N. Kasian, P.S. Yeremov, O.V. Shvets, L. Burel, E. Puzenat , A. Tuel Microporous mesoporous Mater., 2014, 194, 15-23.
- [29] F.J. Berry, G.R. Derrick, M. Mortimer, Polyhedron, 2014, 68, 17-22.
- [30] M. Fournier , C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, J. Mater. Chem., 1992, 2, 971-978.
- [31] A. Micek-Ilnicka. J. Mol. Catal. A: Chem., 2009, 308, 1–14.
- [32] H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, J. Catal. 2008, 258, 71–82.
- [33] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa T, Catal Commun, 2007, 8, 1349–1353.
- [34] E. López-Salinas, J.G. Hernández-Cortéz, I. Schifter , E. Torres-García , A. Gutiérrez-Carrillo, T López, et al, Appl. Catal., A: Gen 2000, 193, 215–225.
- [35] L.M. Gomez Sainero, S. Damyanova, J.L.G. Fierro, Appl. Catal., A: Gen 2001, 208, 63-75.
- [36] J. Bedia, J.M. Rosas, J. Márquez, J. Rodríguez-Mirasol , T. Cordero T, Carbon, 2009, 47, 286–94.
- [37] F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana, Appl. Catal., A, 1998, 170, 127–37.
- [38] X.Z Fu, Z.X. Dong, W.Y. Su, D.Z. Li, Chin . J. Catal., 1999, 20, 321-324.
- [39] R. Gomez, T. Lopez, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sanchez, F. Tzompanztzi, X. Bokhimi, J. Mol. Catal. A: Chem, 2003, 193, 217–226.
- [40] T.T. Ali, S.A. Al-Thabaiti, A.O. Alyoubi, M. Mokhtar, J. Alloys Compd., 2010, 496, 553–559.
- [41] A. Ciftci, D. Varisli , K.C. Tokay, N.A. Sezgi, T. Dogu, J. Chem. Eng., 2012, 207, 85–93.

- [42] D. Varisli, T. Dogu, D. Dogu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 4071–4076.
- [43] J.B. McMonagle, J.B. Moffat, *J. Catal.*, 1985, 91, 132 – 141.
- [44] Y. Nakamura, T. Murayama, W. Ueda, *Chemcatchem*, 2014, 6, 741-744.
- [45] T. Ohno, Z. Li, N. Sakai, H. Sakagami, N. Takahashi, T. Matsuda, *Appl. Catal., A: Gen* 2010, 389, 52-59.
- [46] P. DuPont, F. Lefebvre, *J. Mol. Catal. A: Chem* 1996, 114, 299-307.
- [47] M.A. Schwegler, P. Vinke, M. van der Eijk, H. van Bekkum, *Appl. Catal., A: Gen* 1992, 80, 41-57.
- [48] L.R. Pizzio, C.M. Cáceres, M.N. Blanco, *J Colloid Interface Sci.*, 1997, 190, 318-326.
- [49] B.P. Cory, R. Datta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 4466.
- [50] J. L. Agudelo, C. Montes, *Cienc. Ing. Neogranad.*, 2005, 25, 22-26.
- [51] J. Bedia, R. Barrionuevo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *App. Catal., B*, 2011, 103, 302-310
- [52] V. Dilek, D. Timur, D. Gulsed, *Chem. Eng. Sci.*, 2007, 62, 5349-5352.



En este capítulo se lleva a cabo un estudio de la transformación del bioetanol catalizada por nanopartículas metálicas soportadas sobre la zeolita KL.

Publicación III. Estudio comparativo de la transformación del bioetanol catalizada por nanopartículas de Ru o Pt soportadas sobre la zeolita KL.

Publicación IV. Modificación del Sistema Ru/KL para la aplicación como catalizador en reacciones de transformación del bioetanol variando los precursores metálicos.

Contenido del capítulo

5.1. Resumen de los artículos relativos a la deshidrogenación del Bietanol	147
5.2. Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite	155
5.2.1. <i>Abstract</i>	156
5.2.2. <i>Introduction</i>	156
5.2.3. <i>Experimental</i>	158
5.2.3.1. <i>Catalyst preparation</i>	158
5.2.3.2. <i>Catalyst characterization</i>	159
5.2.3.3. <i>In situ DRIFT spectroscopy studies</i>	160
5.2.3.4. <i>Catalytic activity measurements</i>	160
5.2.4. <i>Results and discussion</i>	161
5.2.4.1. <i>Catalysts characterization</i>	161
5.2.4.2. <i>Conversion, activities and selectivities</i>	164
5.2.4.3. <i>Stability of catalysts and role of water co-feeding on the catalytic Properties</i>	167
5.2.4.4. <i>In situ reaction surface species by DRIFTS</i>	169
5.2.4.5. <i>Proposed reaction pathways</i>	171
5.2.5. <i>Conclusions</i>	172
5.2.6. <i>References</i>	173
5.3. Effect of the metal precursor on the catalytic performance of the Ru/KL system for the ethanol transformation reactions	179
5.3.1. <i>Abstract</i>	179
5.3.2. <i>Introduction</i>	180
5.3.3. <i>Experimental</i>	181
5.3.3.1. <i>Catalyst preparation</i>	181
5.3.3.2. <i>Catalysts characterization</i>	182
5.3.3.3. <i>Catalytic activity measurements</i>	183
5.3.4. <i>Results and discussion</i>	184

5.3.4.1.	<i>Catalysts characterization</i>	184
5.3.4.2.	<i>Ethanol decomposition reaction</i>	192
5.3.5.	<i>Conclusions</i>	195
5.3.6.	<i>References</i>	195

5.1. Resumen de los artículos relativos a la deshidrogenación del Bioetanol.

En los últimos años, el acetaldehído ha visto reducida su demanda mundial como consecuencia del origen petroquímico de su método de obtención. Por lo tanto, hay una necesidad de desarrollar nuevas rutas de síntesis para la obtención de este compuesto. La transformación del bioetanol en acetaldehído a partir de catalizadores heterogéneos es un bioproceso alternativo. Los catalizadores necesarios para llevar a cabo esta reacción requieren además de sitios ácidos débiles, la presencia de centros básicos fuertes o de sitios superficiales metálicos. Aunque los catalizadores de cobre han sido muy estudiados para esta reacción de deshidrogenación porque pueden operar en condiciones relativamente suaves, desafortunadamente sufren una rápida desactivación causada por la sinterización del metal. Por ello, hemos elegido como metales activos Ru y Pt. Trabajando en este contexto, en la presente Tesis Doctoral se han planteado nuevos sistemas catalíticos para llevar a cabo la transformación del bioetanol en acetaldehído. Los dos metales nobles han sido soportados sobre una zeolita comercial KL, sobre una zeolita KL dopada con bario (BaKL), y sobre un grafito de alta superficie (HSAG). En el caso del Ru se estudió además el efecto que tiene el precursor usado en la preparación de los catalizadores Ru/KL en los resultados catalíticos de la reacción.

La actividad catalítica en la transformación selectiva del bioetanol en fase gas se ha estudiado en un reactor de lecho fijo, a presión atmosférica, y en un intervalo de temperatura entre 200 y 400 °C. Además se han realizado ensayos con la presencia de agua (10% v/v) en la corriente de alimentación del reactor, y se ha evaluado la estabilidad de los catalizadores durante 6 horas a 300 °C.

En general, los catalizadores de platino presentaron mayores actividades para convertir el etanol que los catalizadores de rutenio. Además, se observó que el acetaldehído es el principal producto en todos los casos, pero las selectividades hacia ciertos productos minoritarios varían según el material catalítico estudiado. Con el fin de estudiar los intermedios superficiales que participan en los mecanismos de reacción de los catalizadores, se realizaron experimentos de espectroscopia infrarroja (DRIFT) en

las mismas condiciones de reacción. Los resultados obtenidos se han relacionado con las diferentes vías de reacción que pueden tener lugar en las superficies, demostrándose que el sistema metal-soporte es decisivo para obtener un producto de reacción dado.

En cuanto al efecto del tiempo de reacción en el comportamiento catalítico, los resultados obtenidos han mostrado que los catalizadores de platino muestran una alta estabilidad, incluso con la presencia de agua en la corriente de alimentación, mientras que los de rutenio pierden hasta un 30% de la actividad a los 400 minutos.

Por otro lado, la presencia de agua en la corriente de alimentación no afectó significativamente ni a la estabilidad ni a la distribución de productos en los diferentes catalizadores. En cambio mientras que los catalizadores de Ru incrementan su actividad catalítica en presencia de agua, los de Pt la disminuyen. Esto puede explicarse por una adsorción competitiva del agua y el etanol por los mismos sitios superficiales.

Por último, con el fin de evaluar la influencia del compuesto utilizado en la preparación de los catalizadores Ru/KL, se han estudiado comparativamente cuatro precursores diferentes: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. Se ha encontrado que las actividades obtenidas cambian dependiendo del precursor, siendo el derivado de $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ el que presenta actividades ligeramente mayores para las temperaturas estudiadas. En cuanto a las selectividades, todos ellos presentan una selectividad hacia acetaldehído superior al 90%, excepto el catalizador preparado mediante el precursor RuCl_3 . En este último catalizador se aprecia un comportamiento diferente, generando como subproductos etileno y dietil éter, y disminuyendo la selectividad hacia acetaldehído. Para explicar esta diferencia se ha tenido en cuenta que al utilizar cloruro de rutenio como precursor, se forma un acuocomplejo de Ru que sustituye al K en la red cristalina. Durante el proceso de reducción del rutenio, los protones generados quedan enlazados en la superficie de la zeolita dando lugar a sitios ácidos tipo Brønsted. Es sobre estos sitios donde se favorece la reacción de deshidratación del etanol, por lo que se producen los compuestos antes mencionados.

Por otra parte, aunque todos los catalizadores presenten como fase activa metálica el rutenio, la actividad intrínseca se ve influenciada por las propiedades

morfológicas y geométricas de los catalizadores tales como forma, tamaño y ubicación de las partículas de metal en el entramado de la zeolita. Para entender las diferencias catalíticas encontradas, estas propiedades fueron estudiadas mediante adsorción de N₂ (S_{BET}), microscopía electrónica de transmisión y microcalorimetría de quimisorción de CO. Además se hizo un estudio exhaustivo de la reducción a temperatura programada de los catalizadores mediante absorción de rayos X (XANES), siguiendo la evolución de las especies de rutenio. Estos experimentos nos permitieron seguir la evolución del estado químico del rutenio, durante la génesis de las nanopartículas metálicas.

Los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos se presentan en los apartados 5.2 y 5.3, mediante las publicaciones III y IV, expuestas a continuación.

- (III) M. Almohalla, E. Gallegos-Suárez, A. Arcoya, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6, 521-529.

- (IV) M. Almohalla, E. Gallegos-Suárez, A. Arcoya, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. Effect of the metal precursor on the catalytic performance of the Ru/KL system for the ethanol transformation reactions. *Chemical Engineering Journal*. Enviada.

Publicación III

Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite.

Autores: M. Almohalla, E. Gallegos-Suárez, A. Arcoya, I. Rodríguez-Ramos,

A. Guerrero-Ruiz.

Publicado en:

Catalysis Science & Technology

Volúmen: 6

Páginas: 521-529

Año: 2016





Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2016,
6, 521

Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite

M. Almohalla,^a E. Gallegos-Suarez,^{ab} A. Arcoya,^{bc} I. Rodríguez-Ramos^{bc}
and A. Guerrero-Ruiz^{*ac}

The catalytic properties of two noble metals, Pt and Ru, supported on KL zeolite were investigated in the selective transformation of bioethanol. In aiming to have an increased basicity of the catalyst, a KL zeolite modified by the addition of Ba was also used as support for Pt catalyst. For comparative purposes, Ru supported on hydrophobic high surface area graphite (HSAG) was also prepared. The catalytic tests were conducted in a fixed bed flow reactor, by feeding either pure ethanol vapor or a mixture of 10% water/90% ethanol in an inert gas, and working at low conversions to assure kinetic conditions. All the catalysts have relatively stable catalytic performance at up to 6 hours on stream with both reactant feedings. In general, the catalytic activities of Pt-based catalysts, given as turn-over-frequencies, were one order of magnitude higher than those obtained over Ru catalysts. It was also demonstrated that the nature of the supported metal nanoparticles (Ru vs. Pt) significantly affects the product selectivities. So when comparing Pt/KL and Ru/KL, methane and carbon monoxide by-products are mainly produced on the former, indicating that degradation of the primary product acetaldehyde by decarbonylation is higher on Pt catalysts. In the case of ruthenium nanoparticles, acetaldehyde is the predominant product. Finally, the comparison of Ru supported on KL zeolite and on HSAG revealed that, in the second case, ethylene is the principal by-product and that in some extension, this ethylene can be hydrogenated to ethane, probably spending hydrogen generated in the acetaldehyde formation. DRIFTS experiments were also conducted to identify the adsorbed intermediate species present under the reaction conditions on the different catalysts. All the selectivity differences have been rationalized using appropriate reaction pathways, and it is inferred that the variation of the chosen metal-support system is decisive to obtain a given reaction product.

Received 24th July 2015,
Accepted 4th August 2015

DOI: 10.1039/c5cy01174d

www.rsc.org/catalysis

Introduction

The use of light alcohols such as methanol or ethanol for producing energy is an attractive option in terms of sustainability and low environmental impact.¹ The manufacture of bioethanol from cellulosic residues currently exceeds 50 million tons per year and it is expected that this production will be increased all over the world in the next years. Taking into account the large availability of ethanol in the future, its use in the preparation of automotive fuels, as well as feedstock for the chemical industry, can be foreseen.² In recent years, the chemistry of ethanol has attracted increasing attention

for producing different chemicals. The more feasible transformations of ethanol by heterogeneous catalysts are those yielding ethylene or acetaldehyde. In the first case, ethanol is transformed by dehydration over acidic surface sites,^{3–6} while acetaldehyde is obtained by dehydrogenation over basic⁷ or metallic catalysts.⁸ Acetaldehyde is an important chemical because it could be used as a raw material for the production of acetic acid, acetic anhydride, ethyl acetate, butyl aldehyde, crotonaldehyde, pyridine, peracetic acid, vinylacetate and many other products.⁹ Chang *et al.* reported that copper catalysts supported on rice husk ash displayed high catalytic activity and selectivity towards dehydrogenation products.⁸ Much attention has been focused on preparing catalysts with acidic or basic sites in order to promote dehydration or dehydrogenation reactions, respectively.^{10–13} In this sense, the use of zeolites YZ and ZSM5 ion exchanged with alkaline cations has demonstrated the positive effects of basicity on the selectivity towards dehydrogenation products, in such a way that the lower electronegativity of the counteranion the higher the

^a Dpto. Química Inorgánica y Técnica, UNED, Paseo Senda del Rey 9, 28040-Madrid, Spain. E-mail: aguerrero@ccia.uned.es

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049-Madrid, Spain

^c Grupo de Diseño y Aplicación de Catalizadores Heterogéneos, Unidad Asociada UNED-CSIC (ICP), Spain

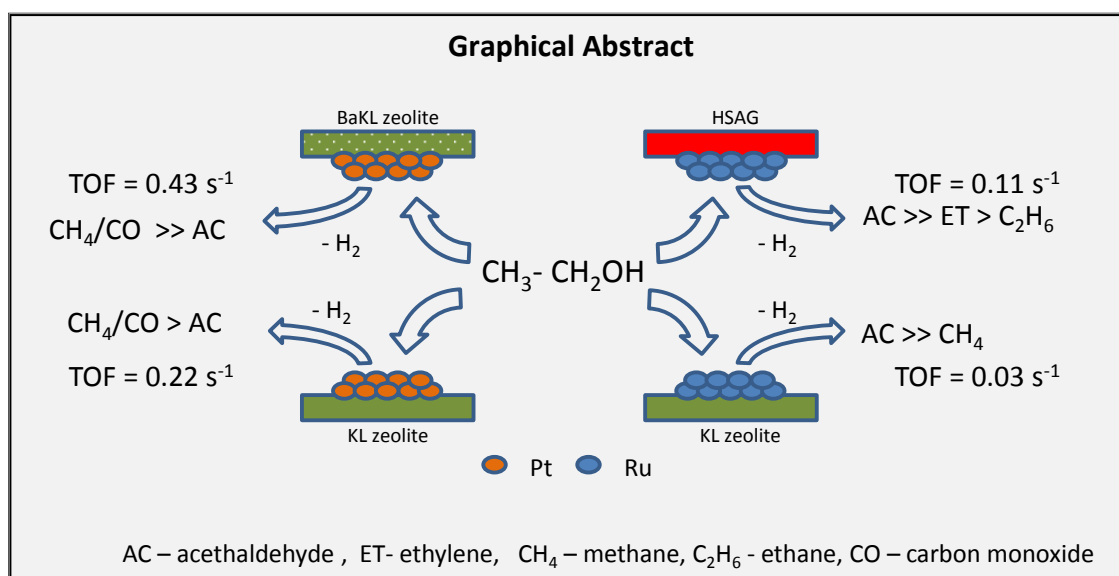
5.2. Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite

M. Almohalla,^a E. Gallegos-Suarez,^{a,b} A. Arcoya,^{b,c} I. Rodríguez-Ramos,^{b,c} A. Guerrero-Ruiz^{a,c}

^a Dpto. Química Inorgánica y Técnica, UNED, Paseo Senda del Rey 9, 28040-Madrid, Spain

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049-Madrid, Spain

^c Grupo de Diseño y Aplicación de Catalizadores Heterogéneos, Unidad Asociada UNED-CSIC (ICP), Spain



5.2.1. *Abstract*

The catalytic properties of two noble metals, Pt and Ru, supported on KL zeolite were investigated in the selective transformation of bioethanol. In aiming to have an increased basicity of the catalyst, a KL zeolite doped with Ba was also used as support for Pt catalyst. For comparative purposes Ru supported on hydrophobic high surface area graphite (HSAG) was also prepared. The catalytic tests were conducted in a fixed bed flow reactor feeding ethanol in an inert gas, either pure ethanol vapor or a mixture of 10% water/90% ethanol, and working at low conversions to assure kinetic conditions. All the catalysts have relatively stable catalytic performances at least up to 6 hours on stream with both reactant feedings. In general the catalytic activities of Pt based catalysts, given as turn-over-frequencies, were one order of magnitude higher than those obtained over Ru catalysts. It was also demonstrated that the nature of the supported metal nanoparticles (Ru vs. Pt) significantly affects the product selectivity. So when comparing Pt/KL and Ru/KL, methane and carbon monoxide byproducts are mainly produced on the former, indicating that degradation of the primary product acetaldehyde by decarbonylation is higher on Pt catalysts. In the case of ruthenium nanoparticles, acetaldehyde is the predominant product. Finally, the comparison of Ru supported on KL zeolite and on HSAG revealed that, in the second case ethylene is the principal byproduct and that in some extension this ethylene can be hydrogenated to ethane, provably spending hydrogen generated in the acetaldehyde formation. DRIFTS experiments were also conducted to identify the adsorbed intermediate species present under reaction conditions on the different catalysts. All the selectivity differences have been rationalized using appropriate reaction pathways, and it is inferred that the variation of the chosen metal-support system is decisive to obtain a given reaction product.

5.2.2. *Introduction*

The use of light alcohols, such as methanol or ethanol, for producing energy is an attractive option in terms of sustainability and low environmental impact [1]. The manufacture of bioethanol from cellulosic residues currently exceeds 50 million tons per year and it is expected that this production is increased all over the world in the next decades. Taking into account the large availability of ethanol in the future, its use in the

preparation of automotive fuels, as well as feedstock for the chemical industry, can be foreseen [2]. In recent years the chemistry of ethanol has attracted increasing attention for producing different chemicals. The more feasible transformations of ethanol by heterogeneous catalysts are those yielding ethylene or acetaldehyde. In the first case ethanol is transformed by dehydration over acid surface sites [3-6] while acetaldehyde is obtained by dehydrogenation over basic [7] or metallic catalysts [8]. Acetaldehyde is an important chemical because it could be used as a raw material for the production of acetic acid, acetic anhydride, ethyl acetate, butyl aldehyde, crotonaldehyde, pyridine, peracetic acid, vinylacetate and many other products [9]. Chang et al. reported that copper catalysts supported on rice husk ash displayed high catalytic activity and selectivity towards dehydrogenation products [8]. Much attention has been focused on preparing catalysts with acidic or basic sites in order to promote dehydration or dehydrogenation reactions, respectively [10-13]. In this sense the use of zeolites YZ and ZSM5 ion exchanged with alkaline cations has demonstrated the positive effect of basicity on the selectivity towards dehydrogenation products, in such a way that the lower electronegativity of the countercation the higher the selectivity towards dehydrogenation activity [14-16], because basic sites weaken the OH bond of ethanol adsorbed on the zeolite [17]. Likewise, activity of these zeolites is enhanced by incorporation of a metallic component [18] giving rise to a bifunctional catalyst.

KL is a basic synthetic zeolite whose structure consists of a tri-dimensional system with parallel channels constituted by cages of 0.48 nm x 1.24 nm x 1.07 nm, connected by windows of 12-membered rings of 0.71 nm diameter [19]. Basicity of this zeolite arises from the low electronegativity of K^+ as countercation and mainly from the particular location of the electron-donor oxygen atoms in its characteristic framework structure. Catalysts of platinum supported on KL zeolite have been reported to be highly active and selective in the dehydrocyclization of light alkanes due, in part, to the singular ability of the zeolite to stabilize electron rich metal particles inside the channels [20-22]. Metal catalysts supported on KL have been also used in the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes [23, 24] but, to our knowledge it does not have been used in ethanol dehydrogenation reaction, in spite of its basic character. In this work we study comparatively the catalytic properties of two noble metals, Pt and Ru, supported over one commercial KL zeolite and over KL zeolite doped with barium (BaKL) in the selective transformation of bioethanol. The addition of Ba can change the

basicity of KL zeolite and can contribute to an electronenrichment of the Pt particles [25]. Since KL is a non-acidic zeolite it can be expected that reactions involving acid sites are minimized, so we mainly determine the reaction pathways involved in the acetaldehyde formation and decomposition over the metal nanoparticles. In order to interpret and to explain the catalytic performances of these bifunctional catalysts, they were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), transmission electron microscopy (TEM) and CO chemisorption. Furthermore the surface species generated on these catalysts during ethanol decomposition were investigated, under reaction conditions, by in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS).

5.2.3. *Experimental*

5.2.3.1. *Catalyst preparation*

Two catalysts containing 1 wt% of platinum were prepared by incipient wetness impregnation employing two different supports. One of them was the as-received commercial KL-zeolite (Union Carbide, SK-45, $K_9Al_9Si_{27}O_{72}$ in atoms per unit cell) only previously calcined at 873 K for 3 h. The other support was a portion of that material modified with barium. This later was prepared by incipient wetness impregnation of the zeolite with 5 wt% of Ba using a barium nitrate aqueous solution, after that the sample was dried overnight and calcined at 873 K for 3h. The surface areas of KL and BaKL were 245 and 105 m²/g respectively. Both supports were impregnated with an aqueous solution of tetraammine platinum (IV) hydroxide. After drying at 393 K overnight, the metallic precursor was decomposed by calcination at 573 K under pure oxygen stream. Before use the catalysts were reduced at 673 K under hydrogen flow for 2 h and then cooled down to the reaction temperature under inert flow. These catalysts were called Pt/KL and Pt/BaKL, respectively.

Ruthenium catalysts were prepared by incipient wetness impregnation employing aqueous solutions of ruthenium (III) nitrosyl nitrate when using both KL-zeolite and high surface area graphite (*HSAG*) supports. The surface area of this *HSAG* is 400 m²/g. The loading of Ru in both samples is 2 wt%.

5.2.3.2. *Catalyst characterization*

Temperature-programmed reduction (TPR) experiments were carried out in dynamic regime, employing a U-shape quartz reactor. The TPR profiles were registered heating the samples from room temperature to 973 K at 2.5 K min⁻¹ under a flow of 10% H₂/He mixture (20 mL/min). The effluent gas of the reactor was analyzed in a gas chromatograph provided with an automatic injection valve, a thermal conductivity detector and a Porapak Q column.

CO chemisorptions were performed in a volumetric glass vacuum-dosing apparatus connected to a heat-flow microcalorimeter (Setaram C-80 II) operated isothermally at 330 K. This device has been described in detail elsewhere [26]. For these experiments the catalyst samples were first reduced in situ under hydrogen flow at 673 K for 2 h, outgassed overnight at the same temperature and cooled down to 330 K. Successive doses of the probe gas were introduced into the system to titrate the metal surface of the sample. Both calorimetric and volumetric data were stored and evaluated by microcomputer processing. Metal dispersion (D_{CO}) was calculated from the total CO uptake at the monolayer (N_{CO}), considered to be attained when the evolved adsorption heat falls to the physisorption field (40 kJ/mol), and assuming an adsorption stoichiometry of CO/Pt and CO/Ru of unity [27]. The average metal particle sizes were calculated from the dispersion values, assuming spherical model of particle. using the equations: $d(\text{nm}) = 1.03/D$ and $d(\text{nm}) = 1.32/D$ for platinum and ruthenium, respectively [28].

Specific surface areas were calculated using the BET method from nitrogen adsorption isotherms, recorded at the temperature of liquid nitrogen on a Micromeritics ASAP 2010 apparatus.

The TEM analysis was made using a JEOL 2100 F field emission gun electron microscope operated at 200 kV. The TEM specimens were prepared by dispersing a small catalyst amount in ethanol and placing one drop of the dispersion on a lacey carbon film coated copper grid (3.0 mm, 200 mesh, Aname manufacturer) and allowing the solvent to evaporate. Over 200 individual metal particles were counted for each

catalyst and the surface-weighted metal particle diameter d_s was calculated using the following equation (1)

$$d = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (1)$$

where n_i is the number of particles with diameter d_i .

5.2.3.3. *In situ DRIFT spectroscopy studies*

In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) was applied to the study of the behavior of catalysts in the transformation of ethanol. DRIFTS spectra were collected by using a VARIAN 670 spectrometer equipped with a MCT detector and a Harrick environmental cell. Before the adsorption of reactant, the catalyst sample was reduced under H_2 stream (20 mL/min) at 673 K for 1 h, and then cooled down to 373 K in Ar. At this temperature a spectrum of the bare sample was obtained. The reaction was carried out by admitting a flow (20 mL/min) of Ethanol/Argon (molar ratio 2/18) to the DRIFT cell. This reaction mixture was adjusted using a thermostated saturator at 298 K and a calibrated flowmeter. The cell temperature was raised from 373 K to 723 K in several successive steps, and at each stabilized reaction temperature the spectra were recorded. All spectra measured in reflectance were subsequently converted via Kubelka–Munk transformation.

5.2.3.4. *Catalytic activity measurements*

The catalytic activity of the samples in the decomposition of ethanol was studied in the gas phase, at atmospheric pressure and several different temperatures, in a PID Microactivity apparatus using a glass made fixed bed tubular microreactor (i.d. 0.9 mm). The mass of catalyst was adjusted in each experiment in order to attain isoconversion levels in the range 5-15%.

In a typical experiment, the catalyst sieved to particle grain between 0.5 and 0.9 mm was diluted with solid-glass beads in order to avoid local heating effect. Ethanol (either pure or containing water at 10%) was charged through a micro-pump, using helium as carrier gas. The total gas flow (He plus vaporized ethanol) was kept constant

at 20.66 mL/min. The composition of the reactor effluent was analyzed using a gas chromatograph (Varian CP-3800) equipped with a Porapak Q column and two detectors (FID and TCD). By this TCD detector the formation of CO and CO₂ was analysed. Blank experiments were done to verify the absence of catalytic activity in the conditions used in this study, either with the empty reactor or filled with the glass beads. To avoid the condensation of reactant or products, all the pipelines were thermostated at 423 K. The ethanol conversion was defined as the ratio of the amount of ethanol converted to the amount of ethanol fed to the reactor. Selectivity towards a product *i* (*S_i*) is defined as the number of ethanol molecules converted into *i* per 100 molecules of ethanol transformed.

5.2.4. Results and discussion

5.2.4.1. Catalysts characterization

Table 1 summarizes metal loading, metal dispersion (D_{CO}) and average metal particle size of the catalysts (d_{CO}) obtained from both the CO chemisorption measurements, as well as the particle sizes determined from TEM (d_{TEM}). Metal dispersion values differ from one catalyst to others. Platinum is well dispersed (42%) in Pt/KL sample, but it is noticeable the negative effect of barium on the metal dispersion of Pt/BaKL (25%). Furthermore the BET surface area of BaKL support, 105 m²/g, is significantly lower than that of KL, 245 m²/g, which could indicate that Ba blocks partially the zeolite channels. Thus, assuming that the basic sites of the zeolite inside the channels can act as anchoring sites for Pt(NH₃)₄²⁺ cations of the metal precursor, the impeded access of the Pt precursor into the channels could explain that metal dispersion for Pt/BaKL is lower than for Pt/KL. On the other hand, the average metal particle sizes for all the catalysts (Pt or Ru) are larger than the dimensions of the zeolite cages (0.48 x 1.24 x 0.71 nm). Thus at least part of the metal particles would be located at the outer surface of the zeolite, i.e. in the intercrystalline spaces. It was previously confirmed by XRD that incorporation of Ba does not affect the structural stability of the KL framework.

Table 1. Nomenclature and characterization of the catalysts

Catalyst	Precursors	Metal (wt%)	D _{CO} (%)	d _{co} (nm)	d _{TEM} (nm)
Pt/KL	Pt(NH ₃) ₄ (OH) ₂	0.95	42	2.1	1.5
Pt/BaKL	Ba(NO ₃) ₂	4.81	25	3.8	2.8
	Pt(NH ₃) ₄ (OH) ₂	1.02			
Ru/KL	RuNO(NO ₃) ₂	2.03	30	4.5	3.9
Ru/HSAG	RuNO(NO ₃) ₂	1.99	22	6.0	3.7

The TPR profiles in *Figure 1* show that the reduction of the catalytic precursors occurs below 623 K, therefore under the reduction treatment employed, typically at 673 K, all catalysts were fully reduced. It should be noted that the TPR measurements of the unloaded zeolites did not showed hydrogen consumption. The profile of Pt/KL exhibits a broad peak between 373 and 580 K centered at 473 K, with a shoulder at 407 K, which substantially agrees with that reported by Ostgard et al. [29]. Following these authors the peak at 473 K must include the reduction of PtO and PtO₂ species formed during the calcination step. The shoulder at 407 K could be related to the reduction of Pt²⁺ species located on the external surface of the zeolite, that is, in the intercrystalline spaces [28]. The addition of Ba modified the reduction profile (sample Pt/BaKL) causing variations in the relative intensity of the peaks and shifting the maximum reduction towards higher temperatures, which is in agreement with previous reported and discussed results [25]. The only reduction peak observed, with a maximum at 523 K is assignable to the reduction of Pt⁴⁺ or Pt²⁺ to Pt⁰. Concerning the particle sizes of BaO, we have different evidence which show that this component is well dispersed. On the other hand, the TPR profile of Ru/KL exhibits a peak at 495 K with a shoulder at 460 K. This suggests that the reduction of the ruthenium precursor occurs in two steps. In the first step, Ru³⁺ is reduced to Ru²⁺, while in the second one Ru²⁺ is subsequently reduced to Ru⁰, and also that this reduction profile includes hydrogen consumption of anionic species, taking into account that this catalyst was not subjected to a previous calcination step [30]. For the Ru/HSAG sample, the TPR profile shows in similar manner the reduction in two steps but at slightly higher temperatures, at 474 and 499 K. Another

peak observed at 550 K can be related to both hydrogen consumption and methane formation, which at this low temperature is associated with the reduction of oxygen groups on the surface of the graphite support, very probably around the metal particles [31, 32].

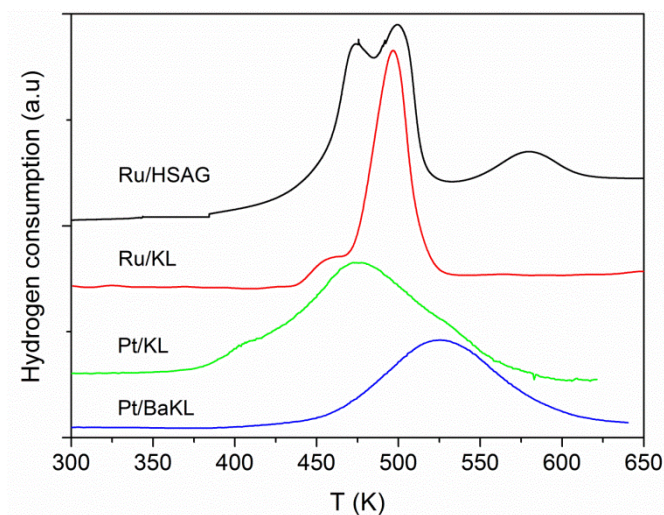


Fig. 1. TPR profiles of the catalysts.

The TEM data were recollected and normalized obtaining typical distributions of crystallite sizes. As it can be seen in *Figure 2*, these samples exhibit a wide distribution of metallic nanoparticles, whose medium particle sizes are quantitatively much smaller than the average particle sizes calculated from the CO chemisorption measurements. The fact that the average sizes of the crystals (d_{TEM}) given in Table 1 are larger than the dimensions of the cavities (0.48 x 1.24 x 1.07 nm) and window (0.71 nm) of the zeolite, together with the presence of very small metallic particles, evidenced in the TEM micrographs, suggests a bimodal distribution of the particle size in the zeolite, *i.e.*, metal clusters inside the channels and metal crystals on the external surface, as above suggested. The d_{TEM} values for the Pt catalysts, as well as the data obtained from CO chemisorption, reveal differences between the two platinum catalysts, which are a consequence of the different surface area of the KL and BaKL supports, the higher the surface area the lower the average particle size. On the other hand, the metal average particle size of Ru/KL catalyst is quite larger than that for Pt/KL catalyst. This result could be related to the partial blocking of the pore mouth by Ru particles in Ru/KL, as

suggested by the BET surface area ($159 \text{ m}^2/\text{g}$) which is much lower than that measured for Pt/KL ($220 \text{ m}^2/\text{g}$). Besides, in the representative TEM image exposed in *Figure 2* it can be observed a quite heterogeneous distribution with large metal particles together with other smaller one. Study by TEM of the Ru/HSAG sample was also performed and the respective micrographs given in *Figure 2*. For this sample metal particles of a wide variety of sizes, with average particle size of 3.7 nm, are observed.

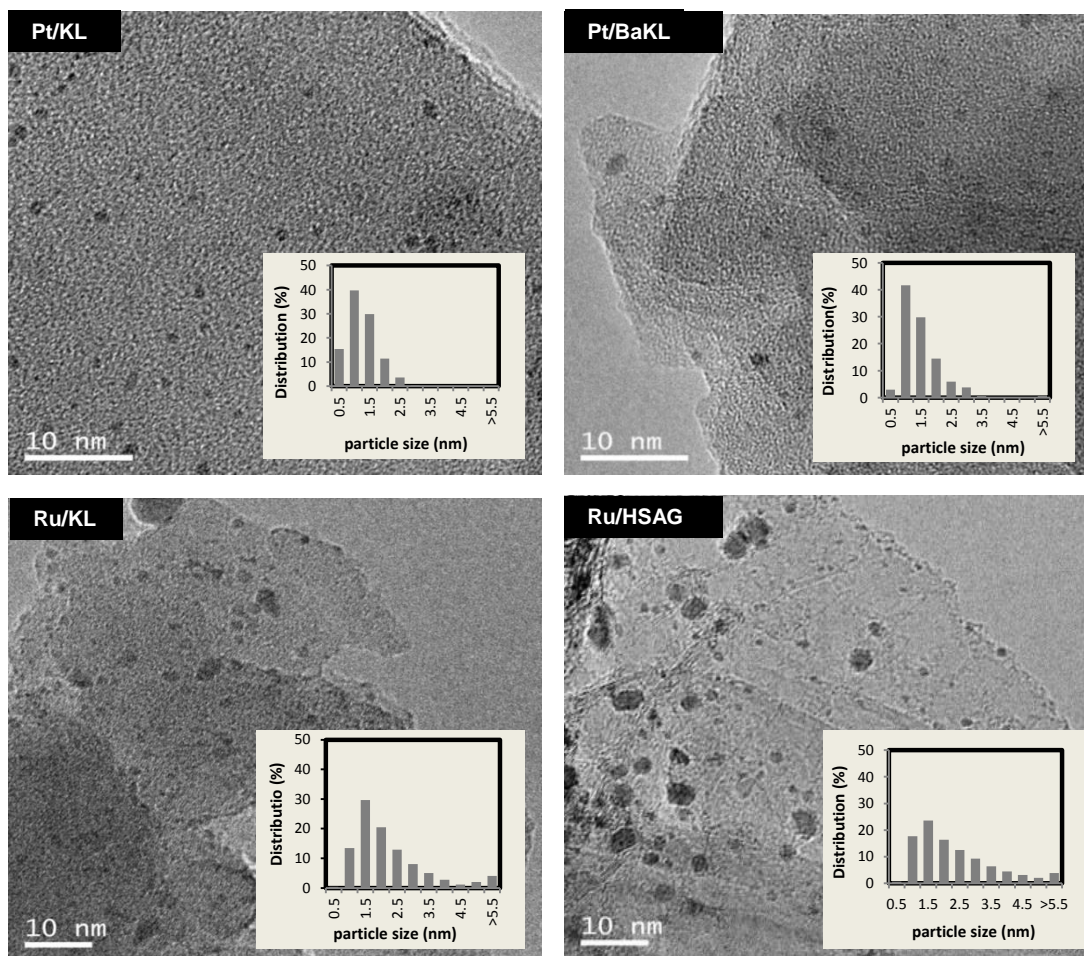


Fig. 2. TEM micrographics and particle size distribution of catalysts.

5.2.4.2. Conversion, activities and selectivities

The catalytic conversions and the corresponding turn-over frequencies (TOF) for all the catalysts, in the pure ethanol decomposition reaction, are displayed in Table 2. Conversion was defined as the percentage of ethanol fed to the reactor transformed into organic products (CO is not considered as discussed below). While TOF is referred to

the activity of each metallic surface site per unit time, being the number of surface sites those determined from the CO chemisorption measurements. The two zeolite supports, KL and BaKL, were tested under the reaction conditions, and the conversions obtained were lower than 0.4%. In addition, these zeolite supports gave acetaldehyde as the only reaction product (trace amounts) in accordance with the basic character of both zeolitic materials. This catalytic behavior is clearly different to that reported for acid zeolites, i.e. HZSM-5 [33] where the main reaction product is ethylene, but it is in good agreement with the performance reported for ZY and ZSM-5 ion exchanged with alkaline cations [15].

On the other hand, the TOF values shown in Table 2 demonstrate that surface sites of Pt catalysts are one order of magnitude more active than those of Ru samples. The higher ethanol dehydrogenation activity of Pt nanoparticles can result from the fact that the primary product, acetaldehyde, undergoes conversion via C-C bond splitting of the adsorbed CH_xCO species releasing gaseous CO and CH_4 and allowing further chemisorption and reaction of reactant molecules on the free surfaces sites. Briefly, over Pt catalysts the initially produced acetaldehyde suffers a decarbonylation reaction leaving clean the surface for new ethanol adsorption-reaction processes. Also these differences can be attributed to the intrinsic activity of each metal, and these intrinsic activities can be also influenced by some morphological and geometrical properties of the catalysts, such as size, shape and location of metal particles in the zeolite framework.

Table 2. Activity and selectivity of the catalysts in the ethanol decomposition at 573 K with pure ethanol in the feed.

Catalysts	X (%)	TOF 10^2 (s^{-1})	Selectivity (%)			
			Acetal	Ethylene	Ethane	Methane
Pt/KL	11.0	41.0	35	nd*	nd	65
Pt/BaKL	10.0	66.0	20	nd	nd	80
Ru/KL	6.0	2.1	90	nd	nd	10
Ru/HSAG	2.7	3.9	70	20	10	0

The main obtained products are acetaldehyde, produced by dehydrogenation of ethanol; ethylene, produced by dehydration; ethane, likely formed by hydrogenation of ethylene, and methane always along with carbon monoxide. These two latter are products of decarbonilation reactions. As before indicated this decarbonilation reaction gives CH_4 and CO in exactly equal amounts, as checked by gas chromatography analysis. Clearly Table 2 shows that while on Pt catalysts the reaction proceeds up to decarbonylation products, Ru ones yield mainly acetaldehyde. *Figure 3* shows the product distribution obtained over all catalysts at different temperatures. The reported results are given after 1 h, which correspond to the steady state conditions. For platinum catalysts, the increase of the reaction temperature highly decreases the selectivity towards acetaldehyde in favor of the methane production, this indicating that the activation energy of the acetaldehyde decarbonilation reaction is lower than that of the ethanol dehydrogenation.

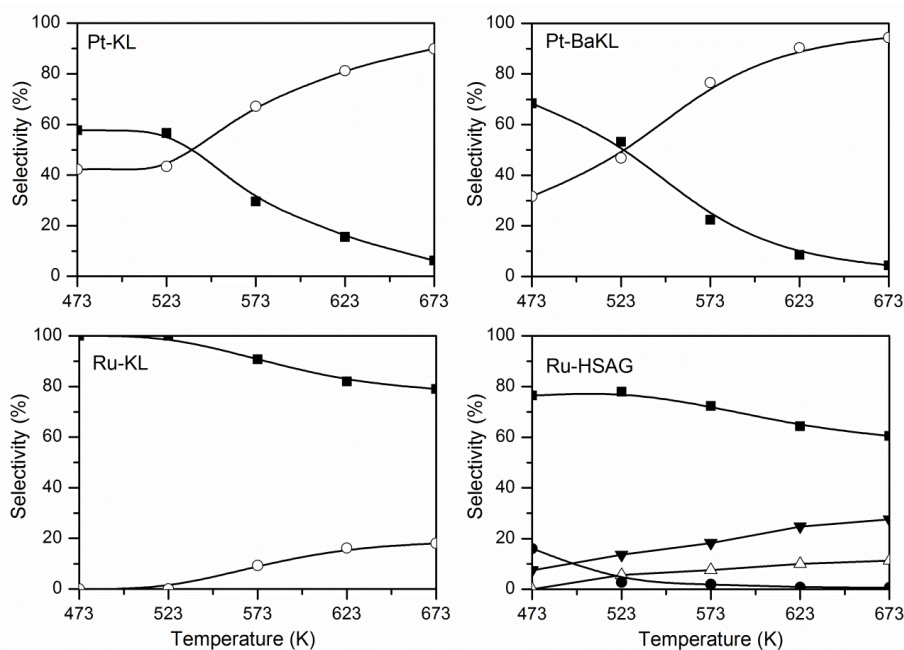


Fig. 3. Selectivity towards the main reaction products as a function of the temperature.

(■) acetaldehyde, (○) methane, (▼) ethylene, (Δ) ethane, (●) DEE.

This modification in the reaction products was also observed during the DRIFTS analyses, as will be indicated in the corresponding section. For Ru catalysts the negative effect of the temperature on the selectivity towards acetaldehyde is much less

appreciable, because this is always the predominant product. In this sense formation of methane over Ru/KL was only observed above 523 K of reaction temperature.

For Ru/HSAG at the lower temperature (473 K) diethyl ether (DEE) and ethylene were found along the majority acetaldehyde. Although when the reaction temperature increases, the DEE disappears while ethylene and ethane were the by-products favored (*Figure 3*). These compounds (DEE and ethylene/ethane) are dehydration products. Considering that the dehydration reaction is catalyzed by acid surface sites, the formation of these products indicates that, in agreement with previous results [31, 34], some acid sites are generated on the carbon support during the preparation of the catalyst with ruthenium (III) nitrosyl nitrate precursor.

5.2.4.3. Stability of catalysts and role of water co-feeding on the catalytic properties

Figure 4a shows the effect of the time on stream up to 400 min on the performance of the catalysts at 573 K using pure ethanol in the feed. The high catalytic stability observed for Pt-catalysts indicates that neither coke deposition nor sintering phenomena take place on this metal surface. The excellent stability observed for the supported Pt nanoparticles is ascribed to the acetaldehyde decarbonylation reaction, which yields methane and carbon monoxide, and acts removing this primary product from the catalytic surface. In contrast, a significant decrease of catalytic activity is observed for the Ru catalysts. This behavior is particularly evident for the Ru/KL sample, where 30% of activity loss was observed after 380 min on stream. Notice that even if the reaction is maintained under differential conditions this loss of activity is clearly evident. In order to understand the causes of deactivation, a sample of Ru/KL was studied in reaction in two successive runs, with an intermediate treatment under hydrogen flow at 573 K between the first and the second run. For this sample it was observed the recovery of the initial activity in the second reaction test and its subsequent decay. This behavior evidences a deposition of carbonaceous species, probably derived from the acetaldehyde interaction (or decomposition of sub-products strongly adsorbed) over the surface of Ru nanoparticles, which are easily removed by hydrogen treatment. Furthermore the higher extension of the deactivation observed over Ru/KL compared with Ru/HSAG (*Figure 4a*), both catalysts with similar mean particle

sizes (Table 1), indicates that the nature of the support materials may have a significant role in the generation or in the stabilization of these carbon deposits. On the other hand, no modifications in the selectivity values were observed with the time on stream during isothermal condition reactions.

Comparing the above catalytic results (*Figure 4a*) with those obtained feeding ethanol+water (*Figure 4b*), it is noted that in both cases the Pt catalysts are equally stable. Nevertheless, they are less active when water is present in the reactant mixture. The lower activity (approximately 45%) obtained in the presence of water can be indicating that water competes with ethanol for the adsorption sites on the Pt catalysts. This latter, however, does not modify significantly the product distribution, as evidenced when comparing the selectivity results presented in Tables 2 and 3.

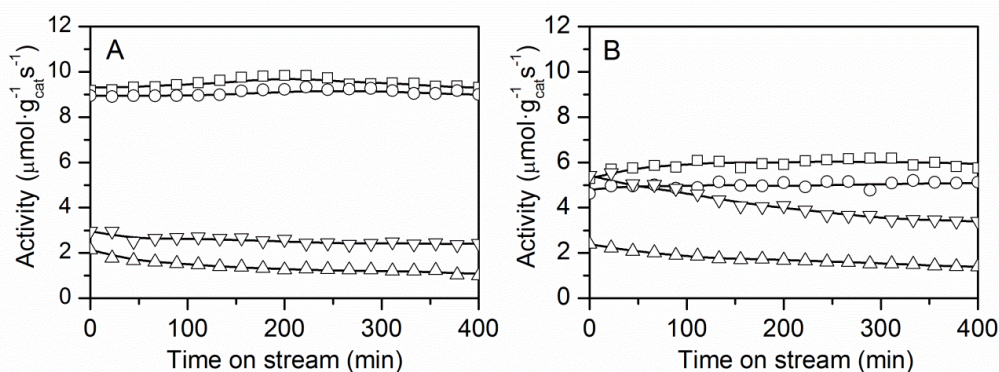


Fig. 4. Stability tests in ethanol decomposition reaction at 573 K with A) ethanol pure flow and B) Ethanol + water (10%) flow for the different catalysts: (\square) Pt/KL, (\circ) Pt/BaKL, (Δ) Ru/KL, (∇) Ru/HSAG.

In the case of the Ru catalysts the deactivation after 400 min on stream is somewhat higher in the presence of water (41% for Ru/KL and 38% for Ru/HSAG) than in pure ethanol (30% for Ru/KL and 19% for Ru/HSAG). Contrarily to that observed for the Pt catalysts, the Ru catalysts are more active in the ethanol+water reaction mixture, especially in the case of Ru/HSAG for what the TOF goes from 0.039 to 0.110 s^{-1} , as reported in Table 2 and 3. All these findings can be attributed to support effects. With respect to the selectivity patterns, also presented in Tables 2 and 3, Ru/KL behaves similarly to Pt catalysts, since its product distribution is not excessively modified. In the case of Ru/HSAG catalyst some modifications are however observed in

the product distribution. Thus, with pure ethanol this catalyst yields minor amounts of ethylene and ethane (Table 2), while in the presence of water-ethanol mixture only ethylene was produced, along with a small amount of methane. Therefore, the dehydration reaction which seems to take place on acid surface sites of the Ru/HSAG catalyst is reversed (hindered) in the presence of water.

Table 3. Activity and selectivity of the catalysts in the ethanol decomposition at 573 K with ethanol + water mixture in the feed.

Catalyst	X(%)	TOF 10 ² (s ⁻¹)	Selectivity (%)			
			Acetal.	Ethylene	Ethane	Methane
Pt/KL	6.1	22.0	25	nd*	nd	75
Pt/BaKL	6.5	43.0	20	nd	nd	80
Ru/KL	8.5	3.0	80	nd	nd	20
Ru/HSAG	5.8	11.0	85	10	nd	5

5.2.4.4. *In situ reaction surface species by DRIFTS*

In order to obtain more insight about the nature of the reaction intermediates, separate experiments about ethanol decomposition over Pt/KL, Pt/BaKL and Ru/KL samples, were performed in situ in a DRIFT catalytic chamber. The reaction was studied at various different temperatures in the range 373-723 K. Spectra at each temperature were registered after 10 min where stabilization was achieved. *Figure 5* shows the evolution of recorded spectra. In this figure the IR absorption bands located between 3780 cm⁻¹ and 3790 cm⁻¹ can be related to the stretching vibrations of OH groups, but these bands are covered by the broad band of the own zeolite. Bands around to 2980 cm⁻¹ are characteristic of the presence of strong stretching signals of C-H bonds of ethanol [35, 36]. These bands lose intensity with increasing temperature, indicating that the adsorbed amount of ethanol decreases when increasing the temperatures and/or that these adsorbed species are involved in the formation of different surface species and reaction products. Besides the bands associated to ethoxy species (1045, 1084, 1400 and 1450 cm⁻¹) and ethanol molecularly adsorbed (1265 cm⁻¹) [37, 38], it was detected the presence of the band at 1720 cm⁻¹. This band at around 1670-1720 cm⁻¹ has been attributed to the stretching vibrational mode of CO in acetyl species [39,41], which are

intermediates in the reaction mechanism of the acetaldehyde formation on the metal surfaces [42]. These oxygenated compounds are produced by dehydrogenation of ethoxy species. It is important to notice that the spectra registered for the bare KL zeolite, under reaction conditions, show neither bands associated with the reactant ethanol nor with the dehydrogenation nor dehydration products. Thus, these results indicate again the lower catalytic activities of KL basic surface sites in comparison with the metallic surface sites.

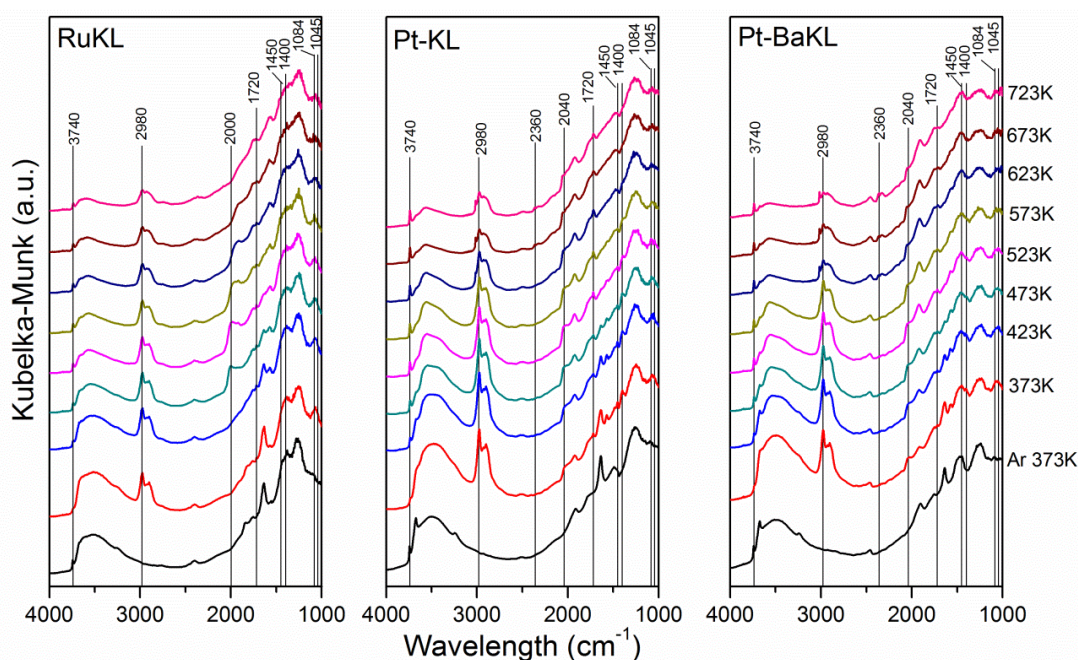


Fig. 5. Infrared spectra of the surface species formed by ethanol adsorption on reduced Ru/KL, Pt/KL and Pt/BaKL at different temperatures.

Small bands between $2000\text{--}2045\text{ cm}^{-1}$ are associated to linear CO adsorption on large metallic particles, typically located at the external surface of zeolite [43, 44]. Concerning this band, two different trends were observed, depending on the nature of the metal. For Ru/KL catalyst, the intensity of the band reached a maximum at around 523 K, losing its intensity with the increasing temperature, and completely disappearing above 623 K. On the other hand, with platinum catalysts, the intensity of this band increased with the reaction temperature evidencing their higher catalytic activity for acetaldehyde decarbonylation, in agreement with previous steady state reaction results showed in *Figure 3*. These results suggest that the acetaldehyde was decomposed into CO, which is in agreement with the studies of McCabe et al [45,47]. Also in the case of

platinum catalysts, at reaction temperatures higher than 673 K, it was detected the presence of the bands around 2300-2400 cm^{-1} , which were associated to the CO_2 formation [48]. The presence of CO_2 could be attributed to the Water Gas Shift (WGS) reaction ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Concerning the WGS reactant water, as in these experiments pure ethanol was fed (diluted in Ar) and considering the null selectivity of the Pt/KL and Pt/BaKL catalysts towards dehydration reactions (see selectivity values in Table 3), the only possibility is that the water molecules are originated by the desorption of strong adsorbed water inside the internal porosity of the KL zeolite.

5.2.4.5. Proposed reaction pathways

The formation of the different products over the four studied catalysts can be explained with the help of the simplified set of reactions:



Acetaldehyde derives from the dehydrogenation of ethanol mainly produced over both metallic (Ru and Pt) surface sites following reaction 1. With Pt catalysts, as before indicated an increase of the reaction temperature (*Figure 3*) favored the methane production via reaction 3. Thus, at lower reaction temperatures it is apparent that dehydrogenation reaction is predominant, but when increasing the temperature decarbonylation process becomes the principal. Therefore carbon monoxide and methane seem to be originated by decarbonylation of acetaldehyde, through C-C bond cleavage [49,54]. The methane produced can also be derived from the CO hydrogenation (reaction 5).

The addition of 5 wt % Ba (Pt/BaKL catalyst) favors the methane production. Since Ba was incorporated into the zeolite by impregnation, it is reasonable to assume that upon calcination at 873 K was mainly transformed into BaO. Furthermore in this

sample an electron transfer towards Pt through the interface BaO-Pt could occur, with subsequent electronic enrichment of Pt [55]. Thus, this phenomenon could contribute to the higher decarbonylation activity of this sample, following the reaction (3). For Ru/HSAG catalyst, the presence of acidic sites on the support, generated during the preparation of the catalyst with the Ru ex-nitrosyl nitrate precursor [34], favors dehydration of ethanol obtaining ethylene and ethane as byproduct (reactions 2 and 4). Obviously, the primary product ethylene, formed from dehydration of ethanol over the acid sites exposed on the carbon support, is subsequently hydrogenated into ethane over the metal sites using the hydrogen arising from dehydrogenation of ethanol. Finally the CO₂ formation, only observed in the case of Pt catalysts (see *Figure 5*), can be originated by the water-gas shift reaction (6). In the case of Pt catalysts the dehydration of ethanol does not take place, therefore the water reactant in the water-gas shift process stem from the methanation reaction (5).

In general the selectivity towards a given product is different for the four studied catalytic materials (Pt/BaKL, Pt/KL, Ru/KL and Ru/HSAG), and these results evidence that both the nature of the metal and the selected support govern the pathways for this type of reactions.

5.2.5. *Conclusions*

Under the experimental conditions used in this study ethanol is mainly transformed to acetaldehyde over the surfaces of the metal nanoparticles, either Ru or Pt. The catalysts supported on the KL zeolite seem to have a monofunctional metallic performance in the reaction, in spite of the basic properties of KL zeolite. However, in the case of the catalyst with the HSAG support the presence of surface acid sites is enough to produce ethylene by dehydration of ethanol. The subsequent hydrogenation of this primary product over Ru particles leads to ethane, probably with some hydrogen species derived from the dehydrogenation reaction. Over Pt nanoparticles the acetaldehyde suffers decarbonylation reaction, yielding methane and carbon monoxide. By this secondary reaction the catalytic surface is freed from the primary product acetaldehyde. As a lateral consequence Pt deactivates less than Ru, probably due to a diminished presence of deposited carbon species.

The presence of water in the reactant feed does not significantly affect the product distribution, but decreased catalytic activities values, more significantly in the case of Ru samples. This may indicate that water competes with ethanol by the same adsorption sites of the metallic surfaces. The hydrophobic character of HSAG in Ru/HSAG catalyst initially leads to an increased catalytic activity in presence of water, but it does not prevent the deactivation during isothermal reaction conditions.

The DRIFTS study of the reactivity of ethanol on the surface of these catalysts reveals a series of intermediates that participate in the reaction mechanisms. So acetaldehyde formation appears in the main pathway. Furthermore in the case of Pt was also observed the formation of CO species, and under some reaction conditions their subsequent transformation to CO₂ via Water Gas Shift (WGS) reaction.

Acknowledgments

Financial support of the Spanish Government by Projects CTQ2011-29272-C04-01 and 03 is recognized. M. Almohalla thanks the Ministerio de Economía y Competitividad for a FPI Predoctoral Fellowship.

5.2.6. References

- [1] D. Sebastián, I. Suelves, E. Pastor, R. Moliner and M. J. Lázaro. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2013, 132, 13-21.
- [2] J. Rass-Hansen, H. Falsig, B. Jørgensen and C.H. Christensen *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2007, 82, 329-333.
- [3] E.A. El-Katatny, S.A. Halawy, M.A. Mohamed and M.I Zaki *Appl Catal. A: Gen.*, 2000, 199, 83-92.
- [4] N.R.C.F. Machado, V. Calsavara, N.G.C. Astrath, C.K. Matsuda, A.P. Junior and M.L. Baesso, *M.L. Fuel.*, 2005, 84, 2064-2070.
- [5] V. Calsavara, M.L. Baesso and N.R.C.F. Machado. *Fuel.*, 2008, 87, 1628-1636.
- [6] M. J. Skinner, E. L. Michor, W. Fan, M. Tsapatsis, A. Bhan and L. D. Schmidt. *ChemSuschem.*, 2011, 4, 1151-1156.
- [7] J.M.Vohts, and M. A. Barteau. *Surf. Sci.*, 1989, 211, 590-608.

- [8] F.W.Chang and W.Y. Ku. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, 246, 253-264.
- [9] G. Centi and R.A. van Santen. *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production* Wiley-VCH, Weinheim., 2007.
- [10] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas and A. Porras, F.J.J. Urbano. *Catal.*, 1996, 161, 829-838.
- [11] Y. Shinohara, T. Nakajima and S.J. Suzuki. *Mol. Struc. Theochem.*, 1999, 460, 231-244.
- [12] M.M. Doheim and H.G. El-Shobaky. *Colloids Surf. A.*, 2002, 204, 169-174.
- [13] F.S Ramos, A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar and L.G., *Catal. Today*, 2005, 101, 39-44.
- [14] T.Yashima, H. Suzumi and N. Hara, *J. Catal.*, 1974, 33, 486-492.
- [15] C. Bezouhanova, Yu. Kalvachev and V. Nevona, *J. Mol. Catal.*, 1991, 68, 295-300.
- [16] X. Bo-Qing, C. Tian-Xi and L. Song, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1993, 49, 223-228.
- [17] H. Inokawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima and M. Miyake, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2011, 36, 15195-115202.
- [18] H. Inokawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima and M. Miyake, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2010, 35, 11719-11724.
- [19] D.W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use*, Wiley & Sons, New York., 1974, 113.
- [20] W. Han, A.B. Kooh and R.F. Hicks, *Catal. Lett.*, 1993, 18, 219-225.
- [21] E. Iglesia and J.E. Baumgartner, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1993, 75, 993-1006.
- [22] P.V. Menacherry and G.L. Haller, *J. Catal.*, 1998, 177, 175-188.
- [23] J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz and A. Arcoya, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, 366, 114–121.
- [24] J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz and A. Arcoya, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2011, 401, 56 - 64.
- [25] J. M. Grau, X. L. Seoane and A. Arcoya, *Catal. Lett.*, 2002, 83, 247–255.
- [26] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir.*, 1998, 14, 3556-3564.
- [27] T. Narita, H.Miura, K. Sugiyama and T. Matsuda, *J. Catal.*, 1987, 103, 491-495.

- [28] J. R. Anderson, in: *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, 1975, 295.
- [29] D.J. Ostgard, L. Kustov, K.R. Poepelmeier and W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, 1992, 133, 342-357.
- [30] J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruíz and A. Arcoya, *Catalysis Today.*, 2005, 107–108, 302–309
- [31] F.R. García-García, M. Fernández-García, M.A. Newton, I. Rodríguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz. *ChemCatChem.*, 2013 5, 2446-2452.
- [32] F. Rodríguez-Reinoso, A. Guerrero-Ruiz, C. Moreno-Castilla and I. Rodríguez-Ramos, *J.D. López-González, App Catal.*, 1986, 23, 299-307.
- [33] K. Ramesh, L.M. Hui, Y.F. Han and A. Borgna. *Catal . Commun.*, 2009, 10,567-571.
- [34] E. Gallegos-Suarez, M. Pérez-Cadenas, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, and A. Arcoya. *Applied Surface Science*, 2013, 287, 108-116.
- [35] R.W. McCABE and P.J. Mitchell, *J. Eng. Chem. Prod. Res.*, 1984, 23, 196-202.
- [36] R.G. Greenler. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 2094-2100.
- [37] J. Rasko, A. Hancz and A. Erdohelyi. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, 269, 13-25.
- [38] A. Yee, S.J. Morrison and H. Idriss, *J.Catal.*, 1999, 186, 279-295.
- [39] H. Idriss, C.Diagne, J.P Hindermann, A. Kiennemann and M. A. Barteau, *J. Catal.*, 1995, 155, 219-237.
- [40] R. Shekhar, M.A. Barteau, R. V. Plank, and J.M. Vohs, *J. Phys. Chem. B.*, 1997, 101, 7939-7951.
- [41] T. Shimanouchi. *National Bureau of Standards.*, 1972, 1, 1-160.
- [42] M. Mavrikakis and M.A. Barteau, *J. Mol. Catal.*, 1998, 131, 135-147.
- [43] C. Bezoukhanova, J. Guidot, D. Barthomeuf, M. Breyse and J.R Bernard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 1981, 77, 1595.
- [44] L.M. Kustov, D. Ostgard and W.M.H. Sachtler. *Catal. Lett.*, 1991, 9, 121-126.
- [45] R.W. McCabe, C.L. DiMaggio and R.J. Madix. *J Phys Chem.*, 1985, 89, 854-861.
- [46] A. Ciftci, D.A.J. M. Ligthart, P. Pastorino and E.J.M. Hensen. *Appl. Catal B: Environ.*, 2013, 130, 325-335.
- [47] A. Gazsi, T. Bansagi and F. Solymosi. *Journal of Physical Chemistry C.*, 2011, 115, 15459-15466.

- [48] A.M. Silva, L.O.O. Costa, A.P.M.G. Barandas, L.E.P. Borges, L.V. Mattos and F.B. Noronha. *Catal. Today.*, 2008, 133, 755-761.
- [49] P. Ciambelli, V. Palma, and A. Ruggiero. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010, 96, 190-197.
- [50] J.Y. Siang, C.C. Lee, C.H. Wang, W.T. Wang, C.Y. Deng, C.T. Yeh and C.B. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy.*, 2010, 35, 3456-3462.
- [51] H. Idriss. *Platinum Metals Review.*, 2004, 48, 105-115.
- [52] D.A. Morgenstern and J.P. Fornango, *Energy and Fuel.*, 2005, 19, 1708-1716.
- [53] B. Zhang, W. Cai, Y. Li, Y. Xu and W. Shen, *International Journal of Hydrogen Energy.*, 2008, 33, 4377-4386.
- [54] S. Ito and K. Tomishige. *Catalysis Communications.*, 2010, 12, 157-160.
- [55] A.F.F. de Lima, R.C. Colman, F. M.Z. Zotin and L.G. Appel. *Intl Journal Hydrogen Energy.*, 2010, 35, 13200-13205.

Publicación IV

***Effect of the metal precursor on the catalytic performance of the Ru/KL system for
the ethanol transformation reactions***

Autores: M. Almohalla, E. Gallegos-Suárez, A. Arcoya, J. Álvarez-Rodríguez,

I. Rodríguez-Ramos A. Guerrero-Ruiz

Enviada a:

Chemical Engineering Journal



5.3. Effect of the metal precursor on the catalytic performance of the Ru/KL system for the ethanol transformation reactions

M. Almohalla^a, E. Gallegos-Suárez^{a,b}, A. Arcoya^{b,c}, J. Álvarez-Rodríguez^a,
I. Rodríguez-Ramos^{b,c} and A. Guerrero-Ruiz^{a,c},

^a *Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, P. Senda del Rey 9, 28040 Madrid, Spain. E-mail: aguerrero@ccia.uned.es.*

^b *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049-Madrid, Spain*

^c *Unidad Asociada UNED-CSIC, Group of Design and Application of Heterogeneous Catalysts, Spain*

5.3.1. Abstract

Four Ru/KL-zeolite catalysts containing 2 wt% of Ru were prepared from $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ and RuCl_3 precursors. The evolution of electronic structure and local chemical environment of ruthenium in the samples named Ru(c)/KL, Ru(n)/KL, Ru(acac)/KL and Ru(Cl)/KL was studied by in-situ XANES during temperature-programmed reduction. Also by CO chemisorption and transmission electron microscopy (TEM) the sizes of the Ru nanoparticles were determined. Activity and selectivity of the catalysts were evaluated in the transformation of bioethanol, under kinetic conditions, in a fixed bed flow reactor, at 523 K – 573 K. Characterization of the samples shows that metal dispersion values follow the trend $\text{Ru}(\text{c})/\text{KL} \geq \text{Ru}(\text{n})/\text{KL} > \text{Ru}(\text{Cl})/\text{KL} \geq \text{Ru}(\text{acac})/\text{KL}$. Activity of the catalysts is in the order $\text{Ru}(\text{acac})/\text{KL} \geq \text{Ru}(\text{c})/\text{KL} > \text{Ru}(\text{n})/\text{KL} \geq \text{Ru}(\text{Cl})/\text{KL}$. The TOF values, however, are in the same order of magnitude for all the samples, nonetheless the Ru(Cl)/KL catalyst has slightly lower TOF at all the reaction temperatures. Selectivity towards the dehydrogenation product, acetaldehyde, follows the trend $\text{Ru}(\text{c})/\text{KL} > \text{Ru}(\text{n})/\text{KL} = \text{Ru}(\text{acac})/\text{KL} \gg \text{Ru}(\text{Cl})/\text{KL}$, this being 100% for Ru(c)/KL. Selectivity towards acetaldehyde is highly diminished for Ru(Cl)/KL in favor of the dehydration products, diethyl ether and ethylene, the higher the decrease the higher the temperature. The catalytic results are related to the properties of the surface metal species and their location in the zeolite framework, as well as to their surroundings, as evidenced from the results of the characterization

measurements, which are in turn influenced by the different nature of the metal precursor.

5.3.2. *Introduction*

Bioethanol can be considered a key product for the near future because can be used as a bio-fuel in the automobile industry. Furthermore, with the stricter environmental regulations, the depletion of the fossil feedstock and the increasing of the energy demand, bioethanol can be an alternative for renewable energy resource, which interest is increasing in the world [1]. Moreover, bioethanol is a platform molecule for the production of value-added chemicals such as ethylene, propylene, diethyl ether, acetaldehyde, 1,3-butadiene or H_2 , among others [2]. One of the most feasible transformations of ethanol by heterogeneous catalysis is that yielding acetaldehyde or ethylene. Acetaldehyde is an important precursor to produce resins, pyridine derivatives, crotonaldehyde or polyvinyl acetate [3], while ethylene is the important raw material in petrochemical industry to obtain ethylene oxide, ethylene dichloride or polyethylene, among many other products [4]. According with the reaction pathway, acetaldehyde is obtained by ethanol dehydrogenation over basic sites or metallic catalysts [5, 6] whereas ethylene is produced by ethanol dehydration over acid sites [7- 9].

During the last few decades, a variety of heterogeneous catalysts has been extensively studied in the transformation of ethanol into value-added products. In the ethanol dehydration to produce ethylene appears alumina, zeolites, transition metal oxides and heteropolyacids as main catalysts used [1], while in the ethanol dehydrogenation to acetaldehyde gold and copper catalysts are applied [10]. Respect to using zeolites as catalysts for this reaction, HZSM-5 is the most studied material particularly for the ethanol dehydration due to acid sites exposed over its surface. HZSM-5 ensures high selectivity towards ethylene (95%) at conversion level of 98% and temperatures lower than 573 K [11,12]. Other acid zeolites such as HY, HBEA, HMF1, HMOR or H-USY have been studied in this reaction with promising results particularly for ethylene production [7,13]. On these acid zeolites the SiO_2/Al_2O_3 ratio, the number and strength of acid sites and the confinement effects on the different zeolite cavities play an important role. On the other hand, zeolite such as ZSM-5 and YZ ion

exchanged with alkaline cations, that is, with generated basic sites, yield high selectivity towards acetaldehyde [14-16]. The reason of the activity of the basic sites with this substrate is related with the weakness of OH bond when the alcohol is adsorbed on the zeolite. So, in terms of the elementary reactions, dehydrogenation of ethanol is enhanced by the basicity of the zeolite, whereas the dehydration reaction is inhibited.

KL zeolite is considered as a basic zeolite, whose basicity arises from the low electronegativity of the counteraction K^+ and mainly from the particular location of the electron-donating oxygen atoms in its characteristic framework structure [17,18]. In a previous work, we have used a KL zeolite and its modified derivative, BaKL, as supports for Pt and Ru metallic nanoparticles, and found that these catalysts exhibit a good performance for the bioethanol transformation [19]. These catalysts, in particular those containing Ru, seem to act as monofunctional metallic one, leading the reaction towards the acetaldehyde formation with high selectivity. According to these promising results, in this work, we study comparatively the catalytic properties of several Ru/KL-supported catalysts, prepared from various different Ru precursors and by two different procedures. Although KL is a non-acid zeolite, it is expected that the supported metal species so obtained, their location and possible interactions with the zeolite framework can influence the activity and selectivity of the Ru/KL catalysts in the conversion of ethanol, thus leading the reaction towards either the preferential formation of acetaldehyde or that of ethylene. In this sense and with the aim of correlating the catalytic performances to the physicochemical properties of the catalysts, they were characterized by CO chemisorption, N_2 absorption, TPR, TEM-XEDS and XANES.

5.3.3. *Experimental*

5.3.3.1. *Catalyst preparation*

Four catalysts containing 2 wt% of ruthenium were prepared using a commercial KL-zeolite as support (Union Carbide, SK-45, $K_9Al_9Si_{27}O_{72}$ in atoms per unit cell and average particle grain of 53 μm). The support was calcined at 873 K for 3 h previously to the incorporation of ruthenium precursors. Two portions of this support were impregnated by incipient wetness impregnation method with ruthenium (III) acetylacetonate (Alpha Aesar) and triruthenium dodecarbonyl (Sigma Aldrich) acetone

solutions (samples Ru(acac)/KL and Ru(c)/KL, respectively). The Ru(n)/KL catalyst was prepared from an aqueous solution of ruthenium (III) nitrosyl nitrate (Alpha Aesar) also by incipient impregnation method. Finally, the Ru(Cl)/KL catalyst was prepared by adding drop wise aqueous solution of ruthenium (III) chloride hydrate (Sigma Aldrich) to the KL-zeolite in aqueous suspension (1 g of zeolite per 4 mL of water) under stirring at reflux temperature. Quantitative incorporation of the metal to the zeolite in this last catalyst was evidenced by the complete bleaching of the suspension, with a colorless liquid phase. After 24 h the slurry was successively filtered and the solid washed until complete removal of occluded ions. During that treatment no extraction of ruthenium was observed. All the samples were kept at room temperature for 12 h and were dried at 393 K for 12 h to evaporate the solvent.

5.3.3.2. *Catalysts characterization*

The ruthenium loading in the catalysts was determined by an inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES). The surface area of the catalysts was determined by application of the BET method to the N₂ adsorption isotherm at 77K obtained on an ASAP2420 Micromeritics instrument. The crystallinity of the catalysts was checked by X-ray diffraction (XRD) measured on a Polycrystal X'Pert Pro PANalytical diffractometer with Ni-filtered Cu/K α radiation ($\lambda = 0.1544$ nm) operating at 45 kV and 40 mA. Temperature-programmed reduction (TPR) experiments were carried out in dynamic, employing a U-shape quartz reactor. The TPR profiles were registered heating the samples from room temperature to 973 K at 2.5 K min⁻¹ under a flow of 10% H₂/Ar mixture (20 mL min⁻¹). The gas effluents of the reactor were analyzed online in a gas chromatograph, provided with an automatic injection valve, a thermal conductivity detector and a Porapack Q column.

CO chemisorption was volumetrically determined at 330 K, using a glass vacuum-dosing apparatus coupled with a calorimeter, which was described in detail elsewhere [20]. The catalyst samples were first reduced under hydrogen flow at 673 K for 2 h, and outgassed overnight at the same temperature. The Ru dispersion (D_{CO}) was calculated from the total CO uptake at the monolayer (N_{CO}), considered to be attained when the evolved heat falls to the physisorption field (40 kJ/mol), and assuming a molar

stoichiometry Ru/CO = 1/1. The average particle size (d_{CO}) was calculated from the dispersion value, assuming spherical metal particles, d_{CO} (nm) = 1.32/ D_{CO} [21].

Information about the supported metal particles was acquired by TEM in a JEOL 2100F field emission gun electron microscope provided with a X-ray energy dispersive spectroscopy system (XEDS) with a spatial resolution limit of 0.5 nm and a magnification of 100,000x–150,000x. The catalyst samples were suspended and dispersed by ultrasonic treatment in ethanol and a drop of this fine suspension was placed on a carbon-coated copper grid of 200 meshes (Aname), allowing the solvent to evaporate. The average particle size (d_{TEM}) was calculated applying the equation:

$$d_{TEM} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

The X-ray absorption near edge spectra (XANES) of the Ru *K*-edge (22117 eV) were recorded in transmission mode at CLAESS beamline at ALBA synchrotron facility (Barcelona, Spain). A pellet of each sample (ca. 15 mg) was placed in a catalytic chamber, where the reactant atmosphere and reaction temperature are controlled. The chamber was continuously fed with 100 ml min⁻¹ of 20% H₂ in He. The temperature was increased at 5 °C min⁻¹ from room temperature up to 400°C. XANES spectra were collected every 15 °C or 3 min. Spectra were measured simultaneously with the reference spectrum RuO₂ placed between second and third ionization chambers, so that the absolute energy calibration is performed. The XANES spectra in Ru *K*-edge were analyzed using the principal component analysis (PCA) method, previously describe [22, 23].

5.3.3.3. *Catalytic activity measurements*

Catalytic activity of each sample for the decomposition of ethanol was evaluated in gas phase, at atmospheric pressure and at different temperatures, in a PID Microactivity apparatus. The catalysts were placed in a fixed bed tubular microreactor (i.d. 0.9 mm) glass made. In a typical experiment, 100 mg of catalyst, sieved to particle grain between 0.5 and 0.9 mm, was used and diluted with solid-glass beads in order to avoid local heating and to assure plug flow reactor operation. All the samples were

reduced at atmospheric pressure under hydrogen flow (20 mL/min) at 673 K for 2 h before being tested. Ethanol was fed to the preheating zone through a micro syringe-pump, using helium as carrier gas. The total gas flow (He plus vaporized ethanol) was kept constant at 20.66 mL/min. The composition of the reactor effluent was analyzed using an online gas chromatograph (Varian CP-3800) equipped with a Porapak Q column and two detectors (FID and TCD). Blank experiments were done to verify the absence of catalytic activity in the reaction in the homogeneous phase, either with the empty reactor or filled with the glass beads. To avoid the condensation of reactant or products, all the pipelines were heated at 423 K.

5.3.4. Results and discussion

5.3.4.1. Catalysts characterization

The evolution of the Ru species under the temperature-programmed reduction conditions on the Ru/KL catalysts was investigated by in situ-XANES. *Figure 1* presents the normalized in situ Ru K-edges XANES spectra of the Ru/KL catalysts as a function of the temperature.

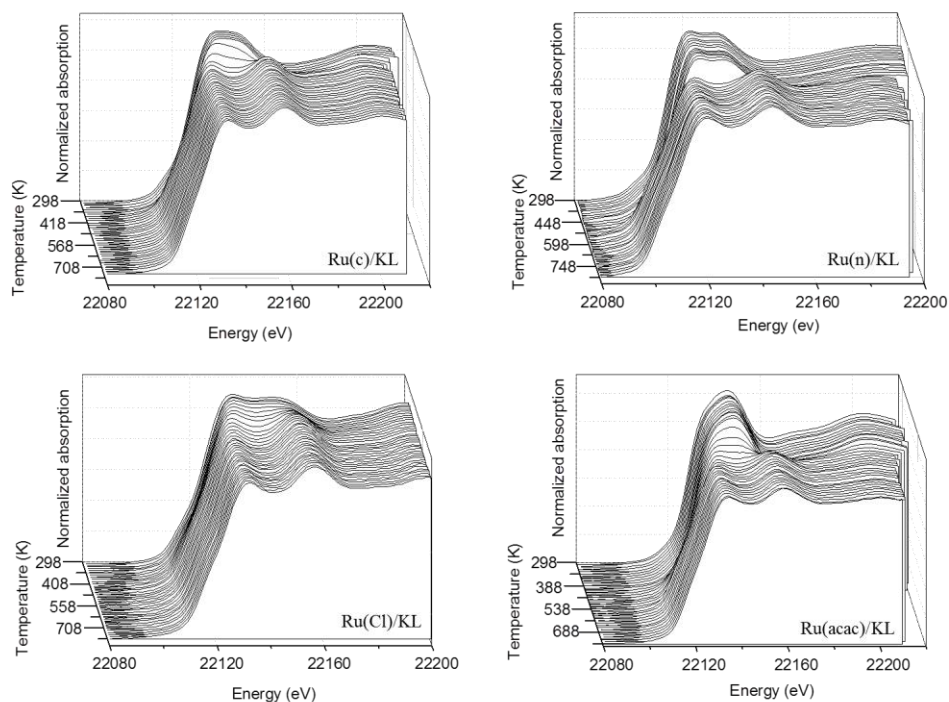


Fig. 1. Ru K-edges XANES spectra of the Ru/KL catalysts in TPR experiment.

It is observed that the XANES spectra shape evolves gradually when temperature is increased in all the catalysts indicating that the Ru atoms change their oxidation state with the temperature.

In order to better compare the catalysts, the first XANES spectrum of each fresh catalyst, which corresponds to room temperature, was represented in *Figure 2a*. Also in *Figure 2b* are plotted the Ru K-edge XANES spectra for the corresponding metal precursors and some references. It is observed that the shape of the first XANES spectrum of each catalyst is different to the corresponding Ru precursor XANES spectrum shape indicating that during catalyst preparation the ruthenium precursor is decomposed or that the precursor is in strong interaction with the support what changes the XANES spectrum shape. Only in the case of Ru(acac)/KL catalyst, it is observed similarity between the initial XANES spectrum and the precursor ruthenium acetylacetonate used [24] which means that the ruthenium precursor is stable during the catalyst synthesis.

On the other hand, the Ru(c)/KL catalyst has a XANES spectrum shape similar to RuO₂ or Ru(NO)(NO₃)₃ compounds, which is certainly different to that of its corresponding Ru₃(CO)₁₂ precursor. This fact indicates that during catalyst synthesis the Ru₃(CO)₁₂ precursor, whose XANES spectrum corresponds with metallic ruthenium [25], is oxidized to some species similar to Ru⁴⁺. According to Asakura et al. [26] and Zecchina et al. [27] who studied the interaction of Ru₃(CO)₁₂ adsorbed on various metal oxides by EXAFS and IR spectroscopy, Ru₃(CO)₁₂ is transformed under the action of atmospheric oxygen into mononuclear dicarbonylic species strongly anchored to the OH groups of the alumina surface, in where Ru is in an oxidized form. Subsequent treatment in a flow of hydrogen produces further progressive decarbonylation of these oxidized species in two steps, at the temperatures of 423 and 523-623 K, with formation of metallic ruthenium at highest temperatures. In our case, it is possible that during the impregnation and drying processes the ruthenium complex interacts with the walls of the zeolite shedding some CO ligands and remains as ruthenium partially oxidized. It is even likely that part of the oxidized species is originated during the TPR experiment.

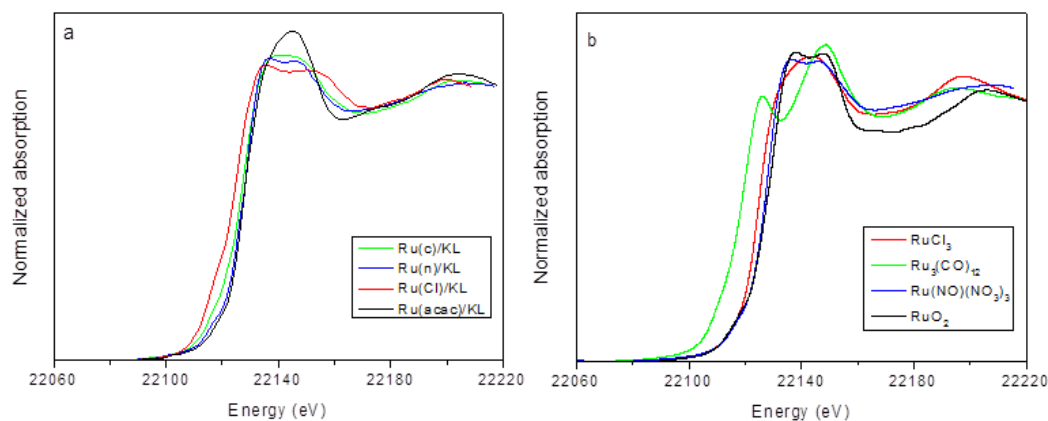


Fig. 2. Ru K-edges XANES spectra of a) initial Ru/KL catalysts b) ruthenium precursors and RuO₂ as a reference.

Finally, the Ru(Cl)/KL catalyst presents an initial XANES spectrum shape different to that of the RuCl₃ precursor suggesting that the Ru atoms in the as prepared catalyst have modified the oxidation state or/and are in a different chemical environment. Earlier XANES investigations [28] of the Ru/ZSM-5 catalyst preparation by ion exchange of the zeolite with aqueous solution of the ruthenium chloride reported the oxidation of the Ru species to a state closer to that of hydrous RuO₂⁽⁴⁺⁾. In our case, the Ru(Cl)/KL catalyst presents a XANES spectrum with a Ru K-edge energy which corresponds to Ru³⁺ (see below) and with shape somewhat similar to RuO₂, although their near-edge features are not identical which indicates that the short-range structures differ between Ru(Cl)/KL and RuO₂. It is well known that RuCl₃ precursor in aqueous solutions forms several ruthenium chloroaquo complexes. This ruthenium complex, during ion exchange treatment, can exchange the K⁺ ions of the zeolite L and also Al sites and framework silanols to form species such as Si-O-RuCl₂, Al-O-RuCl₂ and Si-O-Ru(OH)_xCl_{2-x} [29, 30].

In the *Figure 1* is also observed, for all the catalysts, the evolution of the XANES spectra with the temperature under reduction atmosphere. In all the catalysts, the evolution of the XANES spectra is quite similar, the absorption edge shifts toward lower energies when the temperature is increased and the wide and prominent first resonance (white line) becomes decreased, as the temperature approach to 400-450 K. The final spectrum for all the catalysts, recorded at 750 K, has the same Ru K-edge energy and resonances that the XANES spectrum of the Ru foil [31]. Principal

component analysis (PCA) was applied to the set of XANES spectra to evaluate the Ru reduction with the temperature [22,32]. This method predicts the number of Ru chemical species that are involved during the H₂ reduction experiments and quantify their evolution. The plots obtained are shown in *Figure 3*.

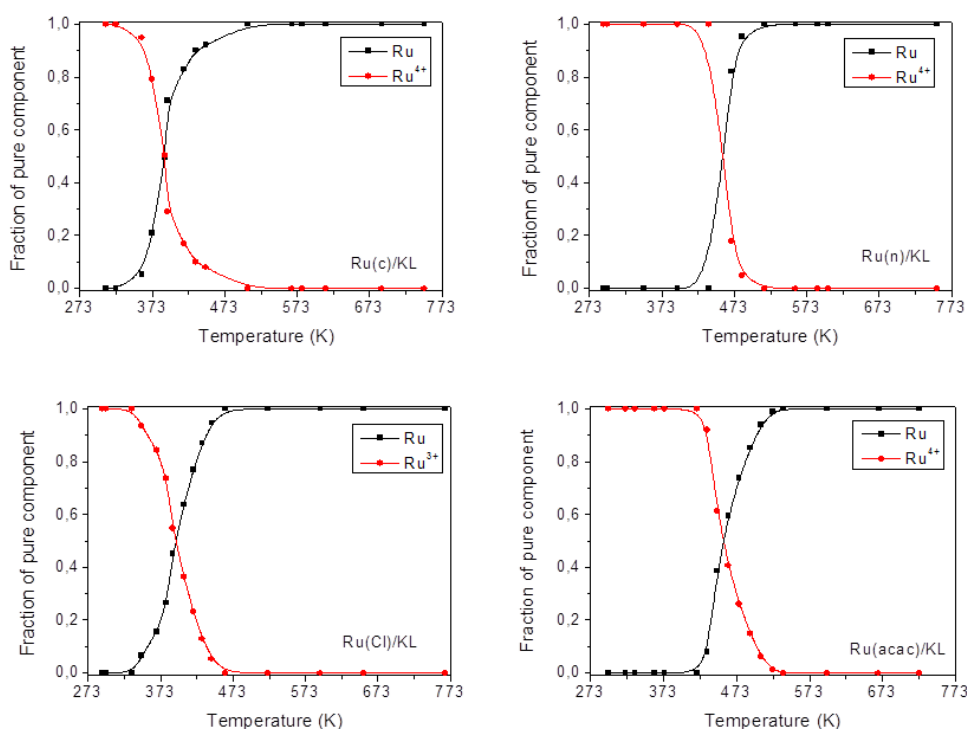


Fig. 3. Concentration profile of the different Ru species observed during TPR experiment.

Moreover, a correlation plot of the absorption Ru K-edges energy and the average formal oxidation state of the references and that from spectra of pure Ru species obtained by the factorial analysis (PCA) during the reduction of the Ru/KL catalysts is shown in *Figure 5*. Ru⁴⁺ (K-edge energy = 22129 eV), Ru³⁺ (K-edge energy = 22125 eV), Ru²⁺ (K-edge energy = 22120 eV) and Ru⁰ (K-edge energy = 22117 eV) were used as the references for the calibration line, which is similar to that previously reported [28, 23]. The energy of the absorption edges, calculated from the derivatives of the spectra, was used to estimate the formal average oxidation states of pure species shown in *Figure 4*.

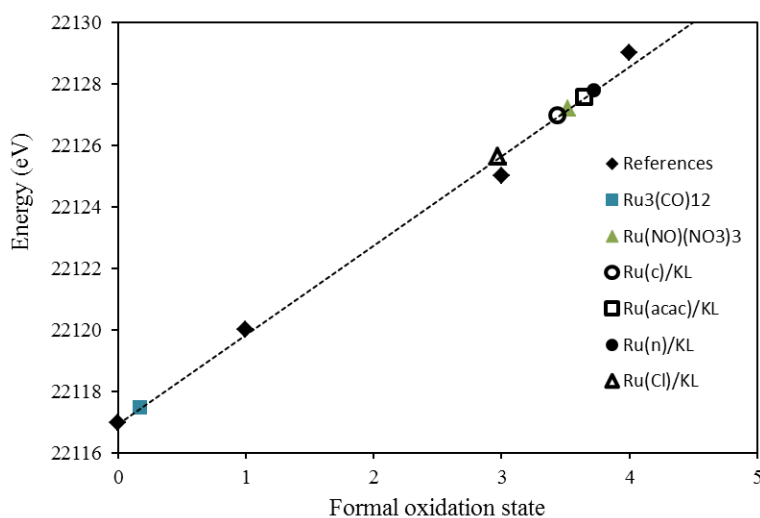


Fig. 4. Correlation plot of the absorption Ru K-edge position and average formal oxidation.

In all the catalysts, even though the first Ru XANES spectrum differs among them, the evolution of the Ru reduction is similar and occurs in only one step. As above discussed in the cases of Ru(c)/KL, Ru(n)/KL and Ru(acac)/KL catalysts the initial oxidation state was Ru⁴⁺, whereas in the Ru(Cl)/KL catalyst the initial oxidation state was Ru³⁺. When the temperature was increased in the TPR-XANES experiment, the initial Ru species (Ru⁴⁺ or Ru³⁺) of all of the fresh catalysts are reduced to Ru⁰ in one step. In the case of Ru(Cl)/KL and Ru(c)/KL catalysts, the reduction starts at 350 K and occurs progressively up to 500 K temperature, being the reduction temperature (estimated by the first derivative of the concentration profiles) around 390 K. While in the case of Ru(n)/KL and Ru(acac)/KL samples the Ru reduction takes place between 420 and 520 K, being the reduction temperature around 460 K. These results suggest a greater difficulty to decompose and reduce the surface acetate and nitrate species. Furthermore, it is also observed that above 573K, the Ru K-edge XANES spectra do not change and they are similar to Ru foil, so we can conclude that Ru is totally reduced at 573 K, temperature for the reduction treatment used in this work.

In *Figure 5* are represented the spectra obtained at 573 K for all the catalysts. We can observe full coincidence of the edge for all catalysts which corresponds as above stated with Ru foil (22117 eV). However, the Ru(Cl)/KL catalyst shows a shift of 0.66 eV to lower energies in the second XANES oscillation, denoting changes in the geometric structure of ruthenium nanoparticles (with longer Ru-Ru distances) in this catalyst. XAS studies of Pd/KL catalysts prepared by ion-exchange proved that the morphology of the metal particles formed during reduction treatment in hydrogen is dictated by the interaction with the L-zeolite lattice [33]. In agreement with this previous study and according with the evolution of the catalysts from the precursor to the reduced state revealed by the above XANES study, it may be inferred that the Ru particles in Ru(Cl)/KL catalyst are in stronger interaction with the zeolite lattice. The ion exchange method used in the preparation of the Ru(Cl)/KL catalyst favors the penetration of the metal precursor into the channel structure of the KL zeolite where small Ru particles would be formed likely in interaction with the oxygen atoms within the main cage. This result agrees with the TEM study of the catalysts that will be discussed latter.

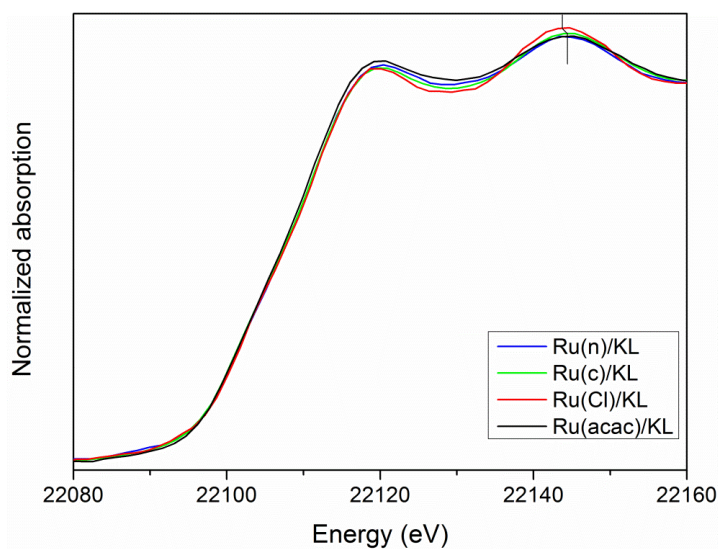


Fig. 5. Ru K-edges XANES spectra at 573 K of the Ru/KL catalysts.

In addition, a little change in the relative intensity of the XANES resonances is observed and that is attributed to differences in Ru particle size among the different catalysts. So, the Ru(acac)/KL catalyst has the highest intensity which indicates a higher

electron deficiency in the Ru nanoparticles in agreement with the lowest average particle size measured by TEM for this catalyst (see discussion below). By contrary, the Ru(Cl)/KL in spite of its low average size of the ruthenium particles, close to that of Ru(acac)/KL, presents the lowest intensity of the XANES resonances revealing the absence of unoccupied levels in the Ru nanoparticles interacting with the electron rich oxygen atoms of the KL zeolite.

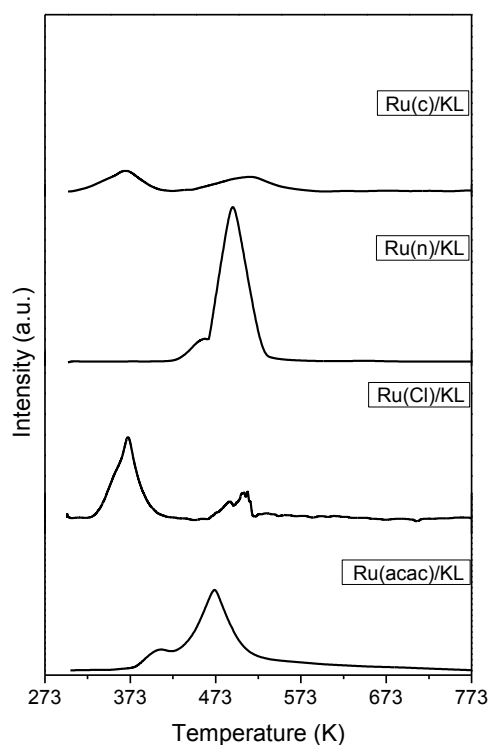


Fig. 6. TPR profiles of the four KL-supported Ru.

These XANES results are in agreement with the TPR experiments displayed in *Figure 6*. The Ru(Cl)/KL and Ru(c)/KL catalysts had the maximum hydrogen consumption at 373 K, whereas the Ru reduction in Ru(n)/KL and Ru(acac)/KL catalysts was at around 473 K. The fact that in the TPR experiment of Ru(n)/KL and Ru(acac)/KL catalysts appears two overlap peaks is not a multistep reduction of Ru because XANES experiments predict a one reduction step, for that reason these overlap peaks could be related to decomposition of the Ru precursor without changing the oxidation state and the symmetry of the Ru atoms. This latter was confirmed by the gas chromatographic GC analysis of the effluent gas.

Table 1 summarizes Ru loading, metal dispersion (D_{CO}) and average metal particle sizes as calculated from CO chemisorption (d_{CO}) and TEM (d_{TEM}). Representative TEM images of the catalysts and the particle size distributions are shown in *Figure 7*.

Table 1. Nomenclature and characterization of the KL-zeolite ruthenium catalysts

Catalyst	Precursor	Ru (wt%)	D_{CO} (%)	d_{CO} (nm)	d_{TEM} (nm)
Ru(c)/KL	$Ru_3(CO)_{12}$	1.96	34	3.9	3.6
Ru(n)/KL	$RuNO(NO_3)_3$	2.03	30	4.4	3.9
Ru(Cl)/KL	$RuCl_3$	1.91	22	6.0	2.5
Ru(acac)/KL	$Ru(C_5H_7O_2)_3$	1.99	17	7.3	2.3

At least 300 particles were counted to obtain each distribution histogram. The TEM images in *Figure 7* show very well dispersed rounded ruthenium nanoparticles, with a narrow size distribution for Ru(c)/KL, Ru(n)/KL and Ru(acac)/KL. In these three catalysts the 95% of the particles are ranging between 0 and 4 nm, while the Ru(Cl)/KL catalyst has a slightly wider distribution where the 95% of the particles are ranged between 0 and 6 nm. For this latter catalyst is important to observe that approximately 23% of the total nanoparticles are lower than 1 nm (see histogram in *Figure 7*). So taking into account the dimensions of the cages and windows of the zeolite (0.48 nm x 1.24 nm x 1.07 nm and 0.71 nm x 0.78 nm, respectively) it is expected that the population of ruthenium nanoparticles inside the channels of the support in this sample is higher than in the others. In any case, according to the histograms and the zeolite channel dimensions above specified, it can be assured that in general most ruthenium particles are preferentially located at the external surface of the zeolite, i.e. in the intercrystalline spaces.

Metal dispersion values (D_{CO}) in Table 1 are different for each catalyst and follow the trend: $Ru(c)/KL \geq Ru(n)/KL > Ru(Cl)/KL \geq Ru(acac)/KL$, indicating that the ruthenium dispersion is strongly related to the nature of the ruthenium metal precursor and the preparation method.

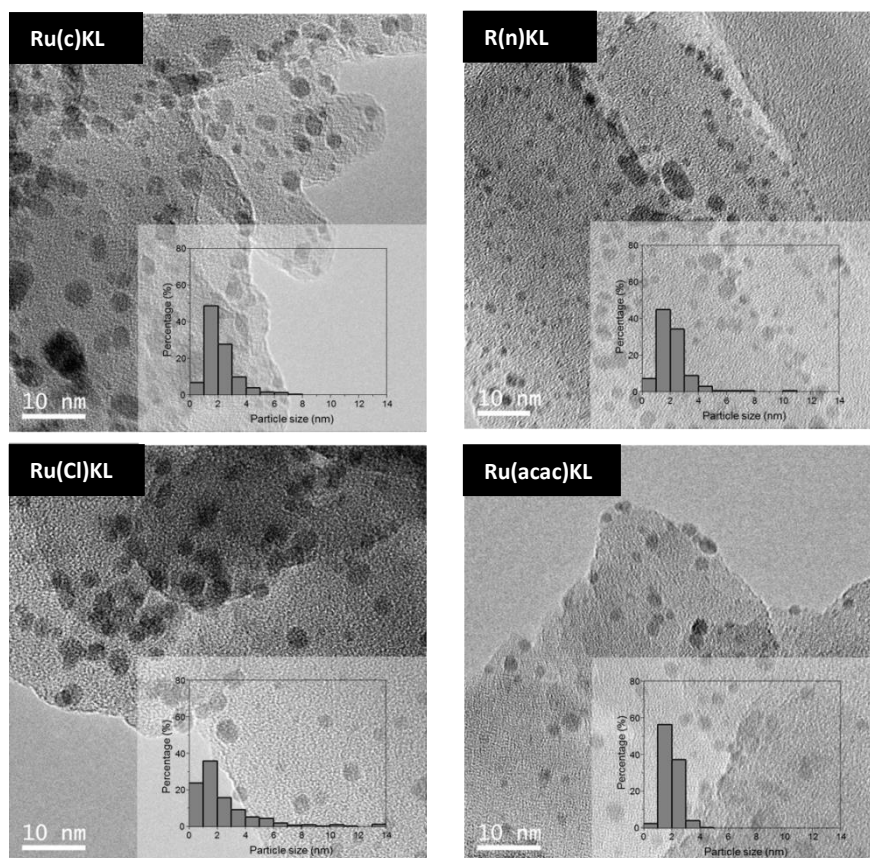


Fig. 7. TEM micrographics and particle size distribution of the Ru/KL catalysts

As previously observed by TEM and in agreement with XANES results the catalysts can be classified in two groups with close average particle size. In all the cases, the Ru particle size calculated from CO chemisorption (d_{CO}) is higher than the corresponding value determined from TEM (d_{TEM}). This difference being higher for Ru(Cl)/KL and Ru(acac)/KL catalysts with lower d_{TEM} . A Ru-CO stoichiometry 1:1 was assumed for metal dispersion calculations, but the presence of adsorbed CO in bridging configuration on two Ru atoms is possible, which would result in an underestimation of dispersion and this would be reflected in larger average particle sizes of ruthenium.

5.3.4.2. Ethanol decomposition reaction

Catalytic performance of the samples was tested in the transformation of bioethanol at 523 K, 553 K and 573 K. Conversion and selectivity results are summarized in Table 2, where for comparative purposes the overall activity (a) and the turn-over frequency (TOF) have been also included. This later was calculated using the

number of surface metal sites as determined from the CO chemisorption measurements while the selectivity (*S*) towards a product *i* is defined as the number of ethanol molecules converted into *i* per 100 molecules of ethanol transformed.

Table 2. Activity and selectivity of the catalysts in the transformation of ethanol at different temperatures

Catalyst	T (K)	X (%)	Activity ($\mu\text{mol}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$)	TOF $\cdot 10^2$ (s^{-1})	E _a (kJ/Kmol)	Selectivity (%)			
						Acetaldehyde	Methane	Ethylene	DEE
Ru(c)/KL	523	4.2	1.8	1.8	32	100	0	0	0
	553	5.6	2.4	2.6		100	0	0	0
	573	8.2	3.5	3.7		100	0	0	0
Ru(n)/KL	523	1.9	0.8	1.2	33	92	8	0	0
	553	2.7	1.2	1.8		90	10	0	0
	573	3.7	1.6	2.4		92	8	0	0
Ru(Cl)/KL	523	1.5	0.6	0.6	36	74	0	3	23
	553	2.2	0.9	0.9		71	0	7	22
	573	3.6	1.5	1.5		56	3	11	30
Ru(acac)/KL	523	5.2	2.2	1.6	30	90	10	0	0
	553	7.7	3.3	2.7		90	10	0	0
	573	8.9	3.8	3.1		92	8	0	0

Acetaldehyde was the main reaction product, accompanied in some cases by ethylene, diethyl ether and methane as by-products. The reported results were obtained after 60 min on-stream, when the steady state was already reached. It was previously confirmed that conversion of ethanol over the KL-support is negligible under the reaction conditions used.

The activity of the catalysts (*X*) follows always the trend Ru(acac)/KL \geq Ru(c)/KL > Ru(n)/KL \geq Ru(Cl)/KL and, as expected, ethanol conversion increases as the reaction temperature increases. The *TOF* values, however, are in the same order of magnitude for all the samples, nonetheless the Ru(Cl)/KL catalyst has slightly lower TOF at all the reaction temperatures. These results indicate that the intrinsic activity of the supported ruthenium is influenced by the geometrical properties of the catalysts above evidenced (shape, size and location of the metal particles and steric hindrances in the channels) as well as by the surrounding of Ru in the zeolite framework, which are altogether related to the nature of the metal precursor. Note in this sense that conversion (or activity or TOF), for Ru(c)/KL and Ru(n)/KL are close, in accordance with their similitude of their dispersion values given (Table 1). However for Ru(Cl)/KL and

Ru(acac)/KL, with similar dispersions, the Ru(Cl)/KL exhibits significantly lower values of TOF. The behavior of Ru(Cl)/KL can be attributed to the larger relative population of small ruthenium particles inside the zeolite, as deduce from the XANES and TEM analysis, which are in addition electron-rich by interaction with the electron donor oxygens of the KL framework [33].

Significant effect of the nature of the metal precursor seems to take place on the reaction selectivity. In the case of Ru(c)/KL the only reaction product is acetaldehyde ($S_{acetaldehyde} = 100\%$) formed by dehydrogenation of ethanol on metal [34]. For Ru(n)/KL and Ru(acac)/KL acetaldehyde is the main reaction product, with 90-92% of selectivity in the range of temperature analyzed; methane along with carbon monoxide, as decarbonylation products, are also obtained. The practical absence of CO in the effluent gas probably can be related with its hydrogenation to CH₄, expending part of the hydrogen gas generated in the acetaldehyde formation. These results agree with the nonacid character of the KL zeolite because both reactions dehydrogenation and decarbonylation occur on metal sites. In fact, it is well known that Ru catalyzes the hydrogenation-dehydrogenation reactions but it is active also in the C-C cleavage of ethanol [35]. In contrast with the preceding samples, for Ru(Cl)/KL catalyst the selectivity towards acetaldehyde is much lower, 74% at 523 K, decreasing until 56% at 573 K in favor of methane, ethylene and mainly diethyl ether, whose selectivity increases from 24% to 39%. Diethyl ether and ethylene are dehydration products and according to the reaction mechanisms described in the literature [36] they are formed on acid catalysts. Formation of dehydration products is consistent with the presence of acid sites in this catalyst (116 mmol NH₃ g⁻¹, as measured by TPD of NH₃) while acidity for the other samples was considered to be negligible [37]. Acid sites in Ru(Cl)/KL were generated during the reduction of the chlorinated ruthenium species bonded to the zeolite framework. In a previous paper [37], it was reported that ruthenium chloride hydrate (RuCl₃·xH₂O) in aqueous solutions and at reflux temperature, as prepared Ru(Cl)/KL, forms several different cationic chloroaquo-complexes [38]. These Ru-complexes are exchangeable with the counterions of the zeolite, but they can be also introduced in the lattice as Al-O-RuCl₂ and Si-O-RuCl₂ species [29]. During the reduction step with hydrogen all these chloro-complexes are reduced to ruthenium metal with the subsequent formation of Brönsted acid sites in the zeolite framework. These latter are responsible of the formation of dehydration products (ethylene and DEE)

over the Ru(Cl)/KL catalyst. It is interesting to note, on the other hand, that the BET surface area for this sample ($235 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) is very close to that found for the uncharged KL zeolite ($245 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). This would imply that ethanol (kinetic diameter 4.5 \AA) can enter to the channels where part of the ruthenium clusters and acid sites are located. However, the fact that this is the least active catalyst suggests that steric constraints, which can be produced by local agglomerations of very small metal crystallites, hinder or impede the free access of ethanol to part of the zeolite pores where the access of nitrogen (kinetic diameter 3.68 \AA) is not affected by such steric hindrance.

5.3.5. Conclusions

Characterization and performances in the ethanol decomposition have been analyzed and discussed for Ru/KL catalysts prepared by various procedures with different precursors. For the catalyst prepared by ion-exchange method from RuCl_3 precursor is observed a different catalytic behavior. The formation of chloroaquo-complexes in the framework of the zeolite generates, after reduction treatment, Brønsted acid sites which catalyze the dehydration of ethanol obtaining ethylene and diethyl ether in addition to the main product, acetaldehyde.

Acknowledgements

These experiments were performed at CLAESS beamline at ALBA synchrotron facility (Barcelona, Spain) with the collaboration of ALBA staff.

5.3.6. References

- [1] J. Sun, Y. Wang, Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals, *ACS Catal*, 4 (2014) 1078-1090.
- [2] J. A. Posada, A.D. Patel, A. Roes, K. Blok, A.P.C. Faaij and M.K. Patel, Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products, *Bioresource Technol.* 135 (2013) 490-499.

- [3] F.W. Chang, H.C. Yang, L.S. Roselin, W.Y. Ku, Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange, *Appl. Catal. A: Gen.* 304 (2006) 30-39.
- [4] D. Fan, D.J. Dai, H.S. Wu, Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations, *Materials.* 6 (2012) 101-115.
- [5] J.M. Vohs, M.A. Barteau, Dehydration and dehydrogenation of ethanol and 1-propanol on the polar surfaces, *Sur. Sci. Lett.* 221 (1989) 517.
- [6] F.W. Chang, W.Y. Kuo, K.C. Lee, Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation, *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 253-264.
- [7] T.K. Phung, L.P. Hernández, A. Lagazzo, G. Busca, Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. *App. Catal. A: Gen.* 493 (2015) 77-89.
- [8] M.J. Skinner, E.L. Michor, W.Fan, M. Tsapatsis, A. Bhan, L.D. Schmidt, Ethanol Dehydration to Ethylene in a Stratified Autothermal Millisecond Reactor, *ChemSusChem.* 4 (2011) 1151-1156.
- [9] J. Bedia, R. Barrionuevo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. *App. Catal. B: Environmental.* 103 (2011) 302-310.
- [10] T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, Synthesis of Acetaldehyde, Acetic Acid, and Others by the Dehydrogenation and Oxidation of Ethanol, *Catal Sur Asia.* 15 (2011) 80-88.
- [11] C.B. Phillips, R. Datta, Production of Ethylene from Hydrous Ethanol on H-ZSM-5 under Mild Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4466-4475.
- [12] T.M. Guyen, R. Le Van Mao, Conversion of ethanol in aqueous solution over ZSM-5 zeolites: Study of the reaction network, *App. Catal.* 58 (1990) 119-129.
- [13] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata, Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts. *Catal. Lett.* 105 (2005) 249-252.
- [14] C. Bezouhanova, Y. Kalvachev, V. Nenova, H. Lechert, Dehydrogenation of benzyl alcohol on ZSM-5 zeolites, *J. Mol. Catal.* 68 (1991) 295-300.

- [15] X. Bo-Qing, C. Tian-Xi, L. Song, Selective dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over Na ZSM-5 calcined at high temperature, *React. Kinet. Catal. Lett.* 49 (1993) 223-228.
- [16] H. Inokawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, Promotion of H₂ production from ethanol steam reforming by zeolite basicity, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 15195-15202.
- [17] J.L. Dong, J. Zhu, Q. Xu, Influence of structure and acidity-basicity of zeolites on platinum supported catalysts of n-C₆ aromatization, *Appl. Catal. A: General.* 112 (1994) 105-115.
- [18] D. Barthomeuf, Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 521-612
- [19] M. Almohalla, E. Gallegos-Suarez, A. Arcoya, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 521-529.
- [20] B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorph, *Langmuir.* 14 (1998) 3556-3564.
- [21] J.R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York, 1975, 295.
- [22] C. Márquez-Alvarez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, G.L. Haller, M.J. Fernández-García, Selective Reduction of NO_x with Propene under Oxidative Conditions: Nature of the Active Sites on Copper-Based Catalysts, *Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2905–2914.
- [23] F.R. García-García, M. Fernández-García, M.A. Newton, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Following the evolution of Ru/Activated Carbon catalysts during the decomposition reduction of the Ru(NO)(NO₃)₃ precursor. *ChemCatChem.* 5 (2013) 2446-2452.
- [24] D.A. McKeown, P.L. Hagans, L.P.L. Carette, A.E. Russell, K.E. Swider, D. R. Rolison. Structure of Hydrated Ruthenium Oxides: Implications for Charge Storage. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4825-4832.

- [25] J.L. Eslava, A. Iglesias-Juez, G. Agostini, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Time-resolved XAS investigation of the local environment and evolution of oxidation states of a Fischer-Tropsch Ru-Cs/C catalyst. *ACS Catal.* 6 (2016) 1437-1445.
- [26] K. Asakura, K.K. Bando, Y. Iwasawa, Structure and behaviour of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ supported on inorganic oxide surfaces, studied by EXAFS, infrared spectroscopy and temperature-programmed decomposition, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 (1990) 2645-2655.
- [27] A. Zecchina, E. Guglielminotti, A. Bossi, M. Camia, Surface characterization of the $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ system I. Interaction with the Hydroxylated Surface, *J. Catal.* 7 (1982) 225-239.
- [28] S. Altwasser, R. Gläser, A.S. Lo, P. Liu, K. Chao, J. Weitkamp, Incorporation of RuO_2 nanoparticles into MFI-type zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 89 (2006) 109-122.
- [29] V.I. Pârvulescu, S. Coman, P. Palade, D. Macovei, C.M. Teodorescu, G. Filoti, R. Molina, G. Poncelet, F.E. Wagner, Reducibility of ruthenium in relation with zeolite structure, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 164-172.
- [30] Y. Ying Liu, W. Zhao, S. Zhang, Y. Fang, XPS and EDX study on an Ru-KL zeolite hydrogenation catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 59 (1992) 299-303.
- [31] J. Jae, W. Zheng, A.M. Karim, W. Guo, R.F. Lobo, D.G. Vlachos, The Role of Ru and RuO_2 in the Catalytic Transfer Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural for the Production of 2,5-Dimethylfuran, *ChemCatChem.* 6 (3) (2014) 848-856.
- [32] M. Fernandez-Garcia, C. Marquez Alvarez, G.L. Haller, XANES-TPR Study of Cu-Pd Bimetallic Catalysts: Application of Factor Analysis. *J. Phys. Chem.* 99 (33) (1995), 12565-12569.
- [33] P.V. Menacherry, M. Fernández-García, G.L. Haller, An X-Ray absorption Spectroscopy Determination of the Morphology of Palladium Particles in KL-Zeolite, *J Catal.* 166 (1997) 75-88.
- [34] F. W. Chang and W. Y. Ku, Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation, *Appl. Catal., A.* 246 (2003), 253-264.

- [35] C. Montassier, J.C. Ménézo, L.C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium. *J. Mol. Catal.* 70 (1991) 99-110.
- [36] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata, Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts, *Catal. Lett.* 2005, 105, 249-252.
- [37] E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Arcoya, Comparative study of the hydrogenolysis of glycerol over Ru-based catalysts supported on activated carbon, graphite, carbon nanotubes and KL-zeolite, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 326–333.
- [38] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Adv Inorg Chem.*, J. Wiley & Sons, New York. 26 (1988) 1031.



En este capítulo se encuentran las principales conclusiones derivadas del presente trabajo.

Contenido del Capítulo

6.1. Conclusiones generales.....205

6.2. General conclusions209

6.1. Conclusiones generales

En la presente Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de nuevos tipos de catalizadores para la transformación selectiva del bioetanol en compuestos químicos de interés aplicado. El estudio detallado de la actividad de los distintos catalizadores preparados para las reacciones de deshidratación y deshidrogenación del bioetanol, junto con el minucioso trabajo de caracterización de los materiales, unido a la comparación de nuestros resultados con la bibliografía más relevante, nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones.

Deshidratación del bioetanol

1. Los nanomateriales de carbono estudiados (CNF-PS, CNF-HHT, CNT-nanocyl y MWCNT-ox), sin ningún tratamiento químico, favorecen la reacción de deshidrogenación del bioetanol. Las muestras con mayor actividad específica son aquellas que presentan mayor grado de grafitización. Esto sugiere que los sitios básicos pueden estar relacionados con las estructuras grafiticas, las cuales son activas y selectivas hacia la formación de acetaldehído.
2. La modificación de la naturaleza química de la superficie de los nanomateriales de carbono, con la introducción de grupos sulfónicos, favorece la selectividad hacia productos de deshidratación del bioetanol. El DEE prevalece a temperaturas entre 200-250 °C, y el etileno predomina a temperaturas entre 300-350 °C.
3. Para determinar la naturaleza y la abundancia relativa de los grupos funcionales presentes en la superficie de los nanomateriales después del tratamiento con ácido sulfúrico fumante, se emplearon las técnicas de XPS y TPD. Los resultados obtenidos, indican que la muestra CNF-PS-SO₃ es la que presenta mayor contenido de azufre incorporado, lo cual explica la mayor actividad específica que exhibe este catalizador.

4. Para temperaturas superiores a 300 °C, la presencia de acetaldehído confirma la desaparición de grupos sulfónicos y la presencia de centros básicos. Por lo tanto, la estabilidad de estas muestras es muy limitada, y la regeneración de estos catalizadores no es factible.
5. HPAs soportados sobre materiales de carbón (AC, y HSAG) han resultado ser catalizadores altamente activos y selectivos para la producción etileno a partir de bioetanol a temperaturas relativamente bajas.
6. Los heteropoliácidos STA y TPA soportados favorecen la reacción de deshidratación, alcanzando un 100% de selectividad hacia etileno a 250 °C. Sin embargo, el heteropoliácido PMA soportado, presenta una actividad catalítica mucho menor y forma acetaldehído (producto de deshidrogenación). Esto está de acuerdo con los resultados del análisis termogravimétrico, del TPD, y los obtenidos en la reacción de descomposición del 2-propanol; donde se ha demostrado que los HPAs que contienen wolframio poseen una acidez más fuerte y una mayor estabilidad térmica que los HPAs que contienen molibdeno.
7. Considerando las diferencias en la fortaleza ácida y en las estabilidades térmicas del TPA, STA, Y PMA, se ha demostrado que el soporte puede modificar las propiedades superficiales, y por tanto, las propiedades catalíticas como consecuencia de las interacciones HPAs-carbón.
8. Con la adición de agua en la corriente de alimentación no hay una reducción significativa de la conversión, manteniéndose las selectividades sin mostrar cambios importantes. Estos resultados demuestran que el carbón activo y el grafito de alta superficie son soportes prometedores para los heteropoliácidos STA y TPA, resultando catalizadores ácidos sólidos estables para la producción de etileno y DEE a partir de una materia prima no derivada del petróleo, el bioetanol.

Deshidrogenación del bioetanol

1. Catalizadores preparados a partir de nanopartículas metálicas de rutenio y platino soportadas sobre diferentes materiales (zeolita KL y HSAG) favorecen la transformación del bioetanol en acetaldehído sobre las superficies metálicas.
2. Para catalizadores de platino, el incremento de la temperatura de reacción produce la degradación del acetaldehído (producto primario) por descarbonilación, dando lugar a metano y monóxido de carbono. En cambio, para catalizadores de rutenio, el efecto de la temperatura sobre la selectividad hacia acetaldehído es mucho menos apreciable.
3. La alta estabilidad observada para los catalizadores de Pt indica que no tiene lugar ni la deposición de coque ni fenómenos de sinterización sobre la superficie de este metal. Por el contrario, en catalizadores de Ru, se observa un significativo decrecimiento en la actividad catalítica debido a la deposición de especies carbonosas, derivadas de la interacción del acetaldehído con la superficie de las nanopartículas de Ru.
4. En cuanto al uso de diferentes soportes, el rutenio fue soportado sobre la zeolita KL y sobre un grafito de alta superficie, revelando, que en el segundo caso, se producen etileno y DEE como subproductos. Lo cual indica que en este soporte se generan sitios ácidos durante la preparación del catalizador con el precursor del rutenio (nitrato de nitrosil Ru(III)).
5. Por otro lado, también se encontraron diferencias en la estabilidad en función de los soportes. El catalizador Ru/KL es mucho menos estable para la reacción estudiada que el Ru/HSAG, por lo tanto, se puede confirmar que la naturaleza de los soportes de los catalizadores metálicos, juega un papel importante tanto en la estabilidad como en la selectividad.

6. Con la presencia de agua en la corriente de alimentación, los catalizadores de platino son menos activos, pero siguen siendo igual de estables. Contrariamente, los catalizadores de Ru son más activos con la mezcla de reacción etanol + agua, especialmente en el caso del Ru/HSAG, pero la desactivación es mucho mayor.

7. Catalizadores de Ru/KL preparados por varios procedimientos con diferentes precursores han sido caracterizados y evaluado su comportamiento en la descomposición del etanol. Para el catalizador preparado por el método de intercambio de iónico a partir del precursor RuCl_3 , se observa un comportamiento catalítico diferente. La formación de complejos chloroaquo en la estructura de la zeolita, genera, después del tratamiento de reducción, sitios ácidos de Brønsted que catalizan la deshidratación de etanol, obteniéndose además de acetaldehído como producto principal, etileno y dietil-éter.

6.2. General Conclusions

In this Doctoral Thesis it has been carried out the synthesis and characterization of new types of catalysts for selective transformation of bioethanol in chemicals of applied interest. Detailed analysis of the activity of different catalysts prepared for the reactions of dehydration and dehydrogenation of bioethanol, together with the meticulous work of characterization of materials, combined with the comparison of our results with the most relevant literature study has allowed us to reach the following conclusions.

Bioethanol dehydration

1. Non-treated carbon nanomaterials (CNF-PS, CNF-HHT, CNT-nanocyl and MWCNT-ox) showed high activity in the dehydrogenation reaction. We found that the higher graphitization degree of the non-treated carbon nanomaterial the higher the catalytic activity for the dehydrogenation reaction. This finding suggests that basic surface sites can be related with graphitic structures which are active and selective for the acetaldehyde formation.
2. The modification of the chemical nature of the carbon surface, introducing sulfonic acid groups, changes the product selectivity. It increases the dehydration selectivity, leading to mainly diethyl ether at temperatures of 200-250 °C and to ethylene as major product at temperatures of 300-350 °C.
3. The XPS and TPD techniques were used to determine the nature and relative abundance of functional groups present on the nanomaterial surfaces. The results showed that the sample CNF-PS-SO₃ presents the highest amount of incorporated sulfur, and thus becomes the most active one.
4. At temperatures above 300 °C, acetaldehyde formation through the dehydrogenation reaction reveals the disappearance of sulfonated groups and the presence of basic sites exposed. Thus, it should be remarked that the thermal

stabilities of these samples is very limited, and so regeneration seems not to be feasible.

5. Heteropolyacid compounds supported over carbon materials (AC, and HSAG) by incipient impregnation, have proved to be catalysts extremely active and selective for the synthesis of ethylene from bioethanol at low temperatures.
6. Supported STA and TPA catalysts, favor ethanol dehydration reaction, reaching 100% ethylene selectivity. Moreover, in the case of PMA samples, catalytic activities were lower, and the appearance of acetaldehyde (dehydrogenation product) was observed. This is in agreement with thermogravimetric, TPD and 2-propanol test results, where it has been shown that tungsten containing HPAs own stronger acidity and higher thermal stability than molybdenum containing HPA.
7. Considering the differences in acidic strength and the thermal stabilities of TPA, STA and PMA, it is demonstrated that AC and HSAG support materials can modulate the resulting surface properties and therefore modify the catalytic properties as consequence of specific interactions HPAs-carbon.
8. No significant reduction in ethanol conversion was attained by the addition of water in the feed stream of bio-ethanol, and the selectivities were maintained without showing major changes. These results demonstrate that activated carbon and high surface area graphite are promising supports for STA and TPA heteropolyacids, resulting stable solid acid catalysts to produce ethylene and DEE from a non-petroleum feedstock, namely bio-ethanol.

Bioethanol dehydrogenation

1. Ethanol is mainly transformed to acetaldehyde over the surfaces of the metal nanoparticles, either Ru or Pt supported over different materials (KL-zeolite and HSAG).

2. Over Pt catalysts, acetaldehyde (primary product) suffers decarbonylation reaction with increasing reaction temperature, yielding methane and carbon monoxide. By this secondary reaction the catalytic surface is freed from the primary product acetaldehyde. Instead, for Ru catalysts the negative effect of the temperature on the selectivity towards acetaldehyde is much less appreciable.
3. The high catalytic stability observed for Pt-catalysts indicates that neither coke deposition nor sintering phenomena take place on this metal surface. In contrast, a significant decrease of catalytic activity is observed for the Ru catalysts due to carbonaceous species deposition, probably derived from the acetaldehyde interaction (or decomposition of sub-products strongly adsorbed) over the surface of Ru nanoparticles.
4. Ruthenium catalysts were supported over KL-zeolite and high surface area graphite, revealing that in the second case, DEE and ethylene were found along the main acetaldehyde. The formation of these products indicates that, some acid sites are generated on the carbon support during the preparation of the catalyst with nitrate nitrosyl ruthenium precursor.
5. Furthermore the higher extension of deactivation observed over Ru/KL compared with Ru/HSAG, indicates that the nature of the support materials may have a significant role in both stability and selectivity of the metallic catalysts.
6. Comparing the catalytic results with those obtained feeding ethanol+water, it is noted that in both cases the Pt catalysts are equally stable. Nevertheless, they are less active when water is present in the reactant mixture. Contrarily to that observed for the Pt catalysts, the Ru catalysts are more active in the ethanol+water reaction mixture, especially in the case of Ru/HSAG, but the deactivation is much higher.
7. Characterization and performances in the ethanol decomposition have been analyzed and discussed for Ru/KL catalysts prepared by various procedures with different precursors. For the catalyst prepared by ion-exchange method from RuCl_3 precursor is observed a different catalytic behavior. The formation of

chloroaquo-complexes in the framework of the zeolite generates, after reduction treatment, Brønsted acid sites which catalyze the dehydration of ethanol obtaining ethylene and diethyl ether in addition to the main product, acetaldehyde.

Anexos

Contenido del Capítulo

1. Acrónimos	217
2. Índice de Figuras	219
3. Índice de Tablas.....	223
4. Currículum Vitae	225

1. Acrónimos

AC	Carbón activado
BE	Energía de ligadura (<i>binding energy</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CNT	Nanotubos de Carbono
CNF	Nanofibras de Carbono
DEE	Dietil-éter
DTA	Análisis térmico diferencial
DRIFT	Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier
DRX	Difracción de Rayos X
FID	Detector de ionización de llama
GEI	Emisión de gases de efecto invernadero
HFC	Hidrofluorocarbono
HPA	Heteropoliácido
HRTEM	Microscopía de transmisión alta resolución
IDAE	Instituto para la diversificación y ahorro de la energía
HSAG	Grafito de alta superficie
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
PAV	Poliacetato de vinilo
PE	Polietileno
PFC	Perfluorocarbono
PMA	Ácido Fosfomolibdico
PVC	Policloruro de Vinilo
SF ₆	Hexafluoruro de azufre.
SN1	Sustitución nucleófila unimolecular
SN2	Sustitución nucleófila bimolecular
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple
STA	Ácido Silicotúngstico
TCD	Detector de conductividad térmica
TGA	Análisis termogravimétrico

TOF	Velocidad de reacción en cada centro activo (Turnover frequency)
TPA	Ácido Tungstenofosfórico
TPD	Desorción a temperatura programada
TPD-NH ₃	Desorción térmica programada de amoniacó
TPR	Reducción a temperatura programada
XANES	Espectroscopía de estructura fina de absorción de Rayos X
XEDS	Espectroscopía dispersiva de energía de Rayos X.
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

2. Índice de Figuras

Capítulo. 1

Figura. 1. Evolución del consumo mundial de energía primaria en millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe, million tonnes oil equivalent) en los últimos años y perspectivas de consumo hasta el año 2030.	5
Figura. 2. Estimación de la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) entre 2010-2050 medida en giga toneladas de CO ₂ equivalente. HFC: hidrofluorocarbono; PFC: perfluorocarbono; SF ₆ : Hexafluoruro de azufre.	6
Figura. 3. Proceso de obtención de bioetanol.	9
Figura. 4. Esquema de las diferentes alternativas de valorización del bioetanol en función del tipo de catálisis aplica.	12
Figura. 5. Diferentes tipos de mecanismo para reacciones de deshidratación de alcoholes.	15
Figura. 6. Mecanismo E1 en la deshidratación de etanol a etileno	16
Figura. 7. Mecanismo E2 en la deshidratación de etanol a etileno	16
Figura. 8. Mecanismo E1cB en la deshidratación de etanol a etileno.	17
Figura. 9. Mecanismo de reacción para la deshidratación intermolecular del etano.	18
Figura. 10. Mecanismo de formación del acetaldehído.	22
Figura 11. Estructura del polianión tipo Keggin compuesto por un tetraedro central XO ₄ (en rosa) y cuatro triadas M ₃ O ₁₃ (en azul, verde, amarillo y naranja)	25
Figura. 12. Hibridación sp ² de los orbitales en los átomos de carbono	30
Figura. 13. Formas alotrópicas del carbono: a) Diamante, b) Grafito, c) Lonsdaleita, d)Fullereno C ₆₀ , e) Fullereno C ₅₄₀ , f) Fullereno C ₇₀ , g) Carbón Amorfo y h) nanotubos de carbono.	31
Figura. 14. Estructuras de las nanofibras de carbono.	32
Figura. 15. a) Formación de un nanotubo de carbono de pared simple (SWCNTs) y b) estructura de un nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNTs) con un extremo abierto.	34
Figura. 16. Estructura del carbón activado.	34
Figura. 17. Representación esquemática de la estructura del grafito.	35
Figura. 18. Estructura de la Zeolita L. Centros de intercambio, cavidades y canales.	36

Capítulo. 3

Figura. 1. Estructura de las nanofibras de carbono	56
Figura. 2. Estructura de los nanotubos de carbono de pared múltiple.....	57
Figura. 3. Funcionalización de materiales carbonosos con grupos sulfónicos.....	59
Figura. 4. Esquema del equipo volumétrico acoplado al microcalorímetro.....	67
Figura. 5. Esquema del proceso físico implicado en la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X	69
Figura. 6. Representación esquemática Equipo de desorción a temperatura programada....	73
Figura. 7. Vista aérea de las instalaciones del Alba (Cerdanyola del Vallés), Barcelona...	78
Figura. 8. Equipo automatizado Microactivity de PID <i>Eng&Tech</i>	81
Figura. 9. Esquema del equipo de reacción.....	81

Capítulo. 4

4.2. Bioethanol Transformations Over Active Surface Sites Generated on Carbon Nanotubes or Carbon Nanofibers Materials.

Figure. 1. S 2p XPS spectra of fuming acid treated nanomaterials (a) before reaction, and (b) after reaction	104
Figure. 2. TPD spectra of (a) CNF-HHT-SO ₃ ; (b) CNF-PS-SO ₃ ; (c) CNT-nanocyl-SO ₃ ; (d) MWCNT-ox.....	106
Figure. 3. Selectivity towards products in the dehydration of ethanol over non functionalized nanomaterials (a) CNF-HHT-SO ₃ , (b) CNF-PS-SO ₃ (c) CNT- nanocyl-SO ₃ , and (d) MWCNTS-ox- SO ₃ . The respective products are: (■) ethylene, (●) DEE, (▲) acetaldehyde, (▼) methane and (↔) ethane.....	107
Figure. 4. Selectivity towards products in the dehydration of ethanol over functionalized nanomaterials (a) CNF-HHT, (b) CNF-PS, (c) CNT- nanocyl, and (d) MWCNTS-ox. The respective products are: (■) ethylene, (●) DEE, (▲) acetaldehyde, (▼) methane and (↔) ethane.	109

4.3. Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol.

Figure. 1. XRD patterns of bulks and supports HPAs on a) Activated Carbon and b) High Surfac Graphite (HSAG400)	125
Figure. 2. XRD patterns of pure HPAs at different temperatures	126
Figure. 3. a) TG and DTG of the commercial heteropolyacids. b) DTA of the commercial heteropolyacids	127
Figure. 4. NH ₃ - TPD profiles of a) heteropolyacids supported on AC, and b) heteropolyacids supported on HSAG	130
Figure. 5. Effect of water on ethanol catalytic activities as a function of time in reaction: (—) reaction with 10% water, (—) reaction with pure ethanol.	136
Figure. 6. Effect of water on ethanol selectivities as a function of time in reaction: (.....) reaction with 10% water, (—) reaction with pure ethanol	137

Capítulo. 5

5.2. Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite.

Figure. 1. TPR profiles of the catalysts	163
Figure. 2. TEM micrographics and particle size distribution of catalysts	164
Figure. 3. Selectivity towards the main reaction products as a function of the temperature (■) acetaldehyde, (○) methane, (▼) ethylene, (Δ) ethane, (●) DEE.....	166
Figure. 4. Stability tests in ethanol decomposition reaction at 573 K with A) ethanol pure flow and B) Ethanol + water (10%) flow for the different catalysts: (□) Pt/KL, (○) Pt/BaKL, (Δ) Ru/KL, (▽) Ru/HSAG	168
Figure. 5. Infrared spectra of the surface species formed by ethanol adsorption on reduced Ru/KL, Pt/KL and Pt/BaKL at different temperatures	170

5.3. Effect of the metal precursor on the catalytic performance of the Ru/KL system for the ethanol transformation reactions.

Figure. 1. Evolution of Ru K-edges XANES spectra of the Ru/KL catalysts during temperature-programmed reduction experiment.	184
Figure. 2. Ru K-edges XANES spectra of A) initial Ru/KL catalysts B) ruthenium precursors and RuO ₂ as a reference.	186
Figure. 3. Concentration profile of the different Ru species observed during temperature-programmed reduction experiments.	187
Figure. 4. Correlation plot of the absorption Ru K-edge position and average formal oxidation.	188
Figure. 5. Ru K-edges XANES spectra at 573 K of the Ru/KL catalysts.	189
Figure. 6. TPR profiles of the four KL-supported Ru catalysts.....	190
Figure. 7. TEM micrographics and particle size distribution of the Ru/KL catalysts.....	192

3. *Índice de Tablas*

Capítulo. 1

Tabla. 1. Principales reacciones de valorización del etanol 14

Tabla. 2. Uso mundial de etileno (% en peso)..... 19

Capítulo. 3

Tabla. 1. Nomenclatura y composición de los heteropoliácidos soportados en el carbón activo y grafito de alta superficie 60

Tabla. 2. Nomenclatura y composición de los catalizadores metálicos soportados en la zeolita KL 63

Capítulo. 4

4.2. Bioethanol Transformations Over Active Surface Sites Generated on Carbon Nanotubes or Carbon Nanofibers Materials.

Table. 1. Surface composition determined by XPS 105

Table. 2. Catalytic results of dehydrogenation ethanol (723 K)..... 106

Table. 3. Catalytic results of dehydration ethanol (573 K) 109

4.3. Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol.

Table. 1. Physical properties of catalysts 124

Table. 2. Conversion and selectivity in the reaction of 2-propanol at 180 °C..... 131

Table. 3. Catalytic behavior of catalysts in the ethanol reaction different temperatures..... 132

Capítulo. 5

5.2. Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite.

Table. 1. Nomenclature and characterization on the catalysts..... 162

Table. 2. Activity and selectivity of the catalysts in the ethanol decomposition at 573 K with pure ethanol in the feed165

Table 3. Activity and selectivity of the catalysts in the ethanol decomposition at 573 K with ethanol + water mixture in the feed 169

5.3. Effect of the metal precursor on the catalytic performance of the Ru/KL system for the ethanol transformation reactions.

Table. 1. Nomenclature and characterization of the KL-zeolite ruthenium catalysts..... 191

Table. 2. Activity and selectivity of the catalysts in the transformation of ethanol at different temperatures.....193

4. *Curriculum Vitae*

María Almohalla Hernández nació en 1988 en Ávila. En 2011 se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Salamanca. En ese mismo año disfrutó de una Beca de Introducción a la Investigación de la Sociedad Española de Catálisis durante tres meses (Julio-Septiembre), en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). A la terminación de esta Beca fue contratada con cargo a proyecto por la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) lo que la permitió iniciar su carrera investigadora en el grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos, unidad asociada entre dicha Universidad y el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Trabajó bajo la dirección del Dr. Antonio Guerrero Ruiz y la Dra. Inmaculada Rodríguez Ramos. En 2012 obtuvo el título del Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química con mención de especialización en Química Inorgánica e Ingeniería Química por la Universidad de Educación a distancia. En Diciembre del 2012 consiguió una beca FPI del Ministerio de Economía y Competitividad, lo que le permitió desarrollar la Tesis Doctoral en el mismo grupo antes citado. En el año 2015 realizó una estancia predoctoral en la Universidade do Porto (FEUP), en Oporto, durante 3 meses bajo la supervisión del Profesor Manuel Fernando R. Pereira. Ha participado además en numerosos congresos nacionales e internacionales relacionados con sus temas de investigación y es coautora de 4 publicaciones, estando otras 3 en proceso. En ese período ha impartido clases prácticas en la Universidad Nacional de Educación a Distancia, en la asignatura “Experimentación en Química Inorgánica y Química Orgánica” del 3º curso del Grado de Química” durante 60 horas anuales en los cursos académicos 2012-2013, 2013-2014, y 2014-2015.

Publicaciones derivadas de la Tesis

- **Almohalla, María;** Gallegos-Suarez, Esteban; Arcoya, Adolfo; Rodríguez-Ramos, Inmaculada; Guerrero-Ruiz, Antonio. “*Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite*” **Catalysis Science & Technology**, 6 (2016), 521-529.

- **M. Almohalla**, M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, A. Maroto-Valiente, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. “*Bioethanol transformations over active surface sites generated on carbon nanotubes or carbon nanofibers materials*”. **Open Catalysis Journal**, 7 (2014) 1-7.

Además, se encuentran en fase de revisión los siguientes artículos:

- **M. Almohalla**, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero Ruiz. “*Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol*”. **Catalysis Science & Technology**.
- **M. Almohalla**, E. Gallegos-Suárez, A. Arcoya, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. “*Effect of the metal precursor on the catalytic performance of the Ru/KL system for the ethanol transformation reactions*”. **Chemical Engineering Journal**.

Otras publicaciones

- E. Mannei, F. Ayari, M. Mhamdi, **M. Almohalla**, A. Guerrero Ruiz, G. Delahay, A. Ghorbel. “*Ammoxidation of C₂ hydrocarbons over Mo-zeolite catalysts prepared by solid-state ion exchange: Nature of molybdenum species*” **Microporous and Mesoporous Materials**, 219 (2016) 77-86.
- Laura Gonzalo-Chacón, **María Almohalla**, Esteban Gallegos Suarez, Antonio Guerrero-Ruiz, Inmaculada Rodríguez-Ramos. “*Effects of the reduction temperature over ex-chloride Ru Fischer–Tropsch catalysts supported on high surface area graphite and promoted by potassium*”. **Applied Catalysis A: General** 480 (2014) 86–92.

Además, se encuentra en fase de preparación el siguiente artículo:

- M.Almohalla, I.Rodríguez-Ramos, L. S. Ribeiro, J.J. M. Órfão, M.F. R. Pereira, A.Guerrero-Ruiz. *Cooperative action of heteropolyacids and carbon supported Ru catalysts for the conversion of cellulose.*

Comunicaciones a congresos

- **María Almohalla**, Antonio Guerrero-Ruiz, Inmaculada Rodríguez-Ramos, Lucilia S. Ribeiro, Manuel Fernando R. Pereira. “*Ethylen glycol production from cellulose using a Ru/AC catalyst promoted by tungstophosphoric acid*”. The 7th International Symposium on Carbon for Catalysis (Carbocat-VII). June 2016, Strasbourg (France). Poster contribution.
- **M. Almohalla**, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. “*Comparative study of three heteropolyacid supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol*”. CESEP’ 15 Carbons for Energy Storage/Conversion and Environment Protection. October-2015, Poznan (Poland). Poster contribution
- **M. Almohalla**, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. “*Evaluación de heteropoliácidos soportados en carbón activo como catalizadores de deshidratación de bioetanol*”. Congreso SECAT’15. Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores. Julio- 2015, Barcelona (España). Contribución Póster.
- **M. Almohalla**, A. Arcoya, E. Gallegos-Suarez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero- Ruíz. “*Selective transformation of bioethanol into acetaldehyde over highly efficient metallic nanoparticles (Pt, Ru) supported on basic KL zeolite*”. International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, July-2014, Barcelona (Spain). Poster contribution.
- E. Gallegos-Suárez, **M. Almohalla**, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. “*Influence of the carbon support on the catalytic activity of Ru catalysts used for glycerol steam reforming*”. International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, July-2014, Barcelona (Spain). Oral contribution.

- **M. Almohalla**, A. Maroto-Valiente, I. Rodríguez Ramos, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero Ruíz. “*Incorporación de grupos sulfónicos sobre la superficie de nanotubos y nanofibras de carbono para su aplicación como catalizadores heterogéneos ácidos*”. I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis, 22-24 Junio 2014, Málaga, España. Flash oral + Póster.
- A. Guerrero-Ruíz, **M. Almohalla**, I. Rodríguez Ramos, Y. Patiño, E. Díaz, S. Ordoñez. “*Consequences of nitrogen surface groups on the performance of carbon nanotubes for the abatement of water emerging pollutants adsorption and electrocatalytic methods*”. The 10th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-X), May-2014 Granada (Spain). Poster contribution.
- M.V. Morales, **M. Almohalla**, M. Pérez-Cadenas, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. “*Transformaciones catalíticas de bioetanol sobre superficies de grafenos, nanotubos y nanofibras de carbono*”. E. Asedegbega-Nieto. Congreso XII GEC, 20 al 23 Octubre 2013, Madrid. Contribución oral
- **M. Almohalla**, A. Maroto-Valiente, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez Ramos, A. Guerrero-Ruíz. “*Bioethanol transformations over active surface sites generated on carbon nanotubes or carbon nanofibers materials*”. The 5th International Conference on Carbon for Energy Storage/Conversion and Environment Protection, Sep-2013 Muelheim an der Ruhr, Germany. Poster contribution.
- L. Gonzalo-Chacón, **M. Almohalla**, I. Rodríguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz. “*Preparation and characterization of potassium promoted Ru/HSAG catalysts for application in the Fischer-Tropsch process*” The 37th Reunión Ibérica de Adsorción, Sep-2012, Sevilla (Spain). Oral Contribution.